С. ГЛЕССТОН — К. ЛЕЙДЛЕР — Г. ЭЙРИНГ

ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

THE THEORY OF RATE PROCESSES

THE KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS, VISCOSITY, DIFFUSION AND ELECTROCHEMICAL PHENOMENA

by
SAMUEL GLASSTONE
KEITH. J. LAIDLER
and
HENRY EYRING
Frick Chemical Laboratory, Princeton University

First Edition
Second Impression

New York and London

1941

С. ГЛЕССТОН, К. ЛЕЙДЛЕР, Г. ЭЙРИНГ

ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ВЯЗКОСТЬ, ДИФФУЗИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Перевод с английского под редакцией
акад. А. А. БАЛАНДИНА
и Н. Д. СОКОЛОВА

1948
Государственное издательство
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ

Книга С. Глесстона, К. Дж. Лейдлера и Г. Эйринга «Теория абсолютных скоростей реакций» посвящена изложению основ, развитию и различным применениям теории абсолютных скоростей реакций (или теории переходного состояния). Эта теория была предложена Эйрингом, одним из авторов книги, и одновременно Поляньи и Ивенсом [1]. За 6 лет, прошедших со времени своего возникновения до выхода в свет книги на английском языке, теория усиленно разрабатывалась, постепенно охватив кинетику самых разнообразных процессов; она вышла за пределы собственно химической кинетики и была применена к вязкости, диффузии, электропроводности и к другим явлениям.

Полученные результаты были до сих пор разбросаны по журнальной литературе; в настоящей книге читатель видит перед собой синтез этих результатов; теория охватывает очень широкий круг явлений и передает многие тонкие детали. При этом существенно, что теория приложима к конкретному материалу, в том числе и к материалу органической химии, примером чего могут служить реакции изомеризации этиленовых производных (стр. 315) или димеризации этилена (стр. 262).

В книге собран обширный фактический материал, пригодный для справок. Однако она мало затрагивает имеющие чрезвычайно большое значение сложные реакции, в том числе и цепные, исследование которых особенно успешно развивалось в Советском Союзе[2]. Поэтому ее нельзя считать монографией, охватывающей всю область современной кинетики.

Если задаться вопросом, что нового внесла теория абсолютных скоростей реакций в химическую кинетику, то на это можно вкратце ответить следующим образом.

1) В схеме энергетического барьера реакции, вытекающей еще из воззрений Аррениуса, рассматриваются, как известно, уровни исходного, активированного и конечного состояний. Если ранее в этой схеме были определенными только величины, откладываемые по оси ординат (энергии), то теория абсолютных скоростей реакций позволяет конкретизировать и величину, откладываемую по оси абсцисс. Это так называемая координата реакции.

2) Новая теория связывает расчет скоростей реакций с учением о строении вещества.

3) Пользуясь методом Гейтлера-Лондона и привлекая опытные данные о свойствах взаимодействующих молекул, теория абсолютных скоростей реакций дает способ вычисления высоты энергетического барьера и поверхности потенциальной энергии реакции в целом.

4) Теория абсолютных скоростей реакций вводит в рассмотрение расстояния между атомами реагирующих молекул, их взаимную ориентацию и вообще геометрию молекул. Это придает теории такую конкретность, которой не было у других теорий кинетики.

5) Теория абсолютных скоростей реакций дает удачную модель изменения конфигурации и энергии реагирующей системы в виде шарика, катящегося по поверхности потенциальной энергии. Это разрешает, по крайней мере качественно, проблему передачи энергии при столкновениях, в частности раскрывает роль ударов второго рода в кинетике и механизм перераспределения энергии между реагирующими молекулами. Прежде эти факторы хотя и признавались очень важными, но рассматривались только в общем виде.

6) Теория абсолютных скоростей реакций пользуется методами статистической механики, причем в основе расчетов лежит предположение о существовании равновесия между молекулами в исходном и активированном состояниях. Из этого предположения, между прочим, вытекает, что любые активированные молекулы при одинаковой температуре T переходят через потенциальный барьер с одинаковой частотой, равной kT/h, где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка. В последнее время были сделаны попытки построить теорию скоростей реакций без этого предположения, причем оказалось, что для большого числа реакций результаты отличаются от прежних всего лишь на 10 — 20% [11].

7) При помощи методов статистической механики и на основе результатов расчета поверхностей потенциальной энергии теории абсолютных скоростей реакций впервые удается в общем виде рассчитать предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, что предыдущая теория кинетики — теория столкновений — могла сделать только для некоторых простейших бимолекулярных реакций. Для последних новая теория приводит к результатам, совпадающим с результатами теории столкновений. Таким образом, новая теория дает принципиальную возможность рассчитать как энергию активации, так и предэкспоненциальный множитель и, следовательно, абсолютную скорость реакции.

8) Теория абсолютных скоростей реакций впервые четко формулирует, что скорость реакции определяется *свободной энергией* активации, а не просто теплотой активации; это позволяет применять термодинамические соотношения при вычислении скоростей процессов.

Теория абсолютных скоростей реакций основывается, с одной стороны, на квантовой механике, а с другой — на статистической механике. При помощи квантовой механики рассчитывается поверхность потенциальной энергии данной реакции, а при помощи статистической механики вычисляются скорости реакций, причем в той или иной степени применяются результаты квантово-механических расчетов. Однако эти две части теории сильно различаются по строгости своего обоснования и по точности применяемых методов. В то время как статистическая часть является вполне последовательной и построена на основе естественных первоначальных предположений, квантово-механическая часть содержит ряд довольно приближенных допущений. Вследствие этого даваемые ею количественные результаты оказываются весьма приблизительными.

Квантово-механический расчет поверхности потенциальной энергии реакции основывается на применении приближенной волновой функции системы n-электронов, которая строится в виде антисимметризованной суммы произведений атомных волновых функций отдельных электронов, принимающих непосредственное участие в реакции. Такая волновая функция соответствует нулевому приближению, и потому вычисленная при ее помощи энергия значительно отличается от истинной. Известно, например, что энергия связи H_2, рассчитанная таким способом, составляет всего лишь 66% от экспериментального значения 108,9 ккал. При таком методе построения волновой функции не учитываются следующие факторы.

Во-первых, не учитывается взаимодействие электронов и, в том числе, влияние внутренних электронов. Во-вторых, не учитывается деформация атомных электронных орбит, и как следствие этого не выполняется требование теоремы вириала. В-третьих, не учитывается полярность связей, вследствие чего, в частности, метод не может быть распространен на широкий класс ионных реакций. Наконец, при таком способе построения волновой функции совершенно не учитывается возможное изменение валентных состояний электронов в течение реакции.

На основе построенной таким образом волновой функции получается известное приближенное уравнение для энергии четырехэлектронной системы, при выводе которого делается еще одно сильное упрощение, а именно: пренебрегают квадратами интегралов неортогональностей. Однако эти величины часто бывают не настолько малы по сравнению с единицей, чтобы ими можно было пренебречь. Так, например, для молекулы H_2 пренебрежение квадратом интеграла неортогональности S^2, равным для равновесного расстояния приблизительно 0,5 (см. уравнение 220), изменяет энергию связи почти в полтора раза (см. прим. ред. на стр. 79).

Указанное уравнение практически нельзя было бы применять к конкретным случаям, если бы не был предложен так называемый полуэмпирический метод расчета энергии. Благодаря тому, что он основывается на спектроскопических данных, допущенные при выводе уравнения для энергии ошибки, вероятно, до некоторой степени компенсируются. Однако сам полуэмпирический метод связан с новыми допущениями, которые являются источниками новых ошибок.

Как следует из расчетов, энергия связи двух атомов может быть представлена в виде суммы двух членов — так называемых кулоновской и обменной энергий, которые входят в уравнение для энергии четырехэлектронной системы. Чтобы оценить эти энергии, в полуэмпирическом методе, предполагается, что каждая из них составляет определенную постоянную долю полной энергии связи, а последняя при различных расстояниях между атомами вычисляется по уравнению Морзе. Не говоря уже о том, что разделение энергии связи на кулоновскую и обменную части является исключительно следствием выбранной формы волновой функции и не имеет прямого физического смысла, при применении полуэмпирического метода остается в значительной степени произвольным выбор доли, которую составляет кулоновская энергия от полной энергии связи. Например, на стр. 235 расчет поверхности потенциальной энергии для реакции между водородом и фтором произведен в предположении, что кулоновская энергия составляет 10 или 14% от полной энергии, а на стр. 240 для реакции между водородом и хлористым иодом без видимых на то оснований для доли кулоновской энергии принимается 17 или 20%. Кроме того, в этом методе не учитывается влияние окружающих электронов и ядер на энергию данной пары атомов (см. прим. ред. на стр. 85) и практически всегда предполагается, что волновые функции электронов, участвующих в реакции, имеют сферическую симметрию.

Полуэмпирический метод можно рассматривать как схему интерполяции, дающую возможность приближенной оценки энергии активации и других свойств активированного комплекса на основании свойств отдельных молекул. Однако указанные недостатки чрезвычайно снижают ценность этого метода, так как при количественных расчетах метод может привести к весьма значительной ошибке в скорости. Так, даже в расчетах, приводимых самими авторами, встречаются случаи, как, например, на стр. 242, когда в зависимости от выбора доли кулоновской энергии (17 или 20%) неточность в определении энергии активации достигает 7—8 ккал, вследствие чего при обычной температуре вычисленные значения скорости данной реакции могут различаться в $e^{\frac{\Delta E}{RT}} \simeq 10^5$ раз. В действительности ошибка вычислений может быть еще больше. Добавим, что обычно предполагающееся равенство единице т. наз. трансмиссионного коэфициента вносит в расчет дополнительную возможность ошибки.

Учитывая столь приближенный характер квантово-механической части теории абсолютных скоростей реакций, следует признать, что эта часть играет в общем методе второстепенную роль. Положительная сторона этой части теории состоит в создании наглядной качественной картины механизма реакции и в установлении далеко идущей аналогии между процессом реакции и движением материальной точки вдоль поверхности потенциальной энергии. Однако и без теоретического расчета свойств активированного комплекса, ограничиваясь оценкой необходимых

параметров на основе опытных данных при помощи теории абсолютных скоростей реакций можно получить много полезного для изучения кинетики.

Вопросы, рассматриваемые в теории абсолютных скоростей реакций, теснейшим образом переплетаются с вопросами, разрабатываемыми советскими учеными. В книге неоднократно находит свое применение периодическая система элементов Менделеева, подробно рассматриваются реакции Меншуткина, часто цитируются работы многих более поздних, советских авторов. Можно привести следующие примеры связи, которая существует между работами советских ученых и теорией абсолютных скоростей реакций.

Так, исследования Я. И. Френкеля [3] по кинетической теории жидкостей имеют много общего с материалом книги, касающимся вязкости и диффузии (см. прим. ред. на стр. 465 и 467).

Уравнения для абсолютных скоростей гетерогенных процессов (адсорбции и катализа) были впервые выведены М. И. Темкиным [4]. Опытным материалом, на котором базировалось теоретическое исследование М. И. Темкина, является его работа совместно с В. И. Пыжовым [5] и работа О. И. Лейпунского [6].

Существует внутренняя связь между теорией абсолютных скоростей реакций и мультиплетной теорией гетерогенного катализа, предложенной А. А. Баландиным [7] за несколько лет до появления первой. Остановимся более подробно на этой связи.

И та и другая теория имеет дело с реальными моделями молекул и решеток твердых тел, с расположением атомов и расстояниями между ними, взятыми из опыта (ср. выше, п. 4). Далее, в обеих теориях рассматривается некоторое промежуточное состояние, характеризующее реакцию — активированный комплекс в теории абсолютных скоростей реакций и мультиплетный комплекс — в мультиплетной теории. Общность простирается еще дальше; в конкретных примерах гетерогенно-каталитических процессов, рассматриваемых теорией абсолютных скоростей реакций, моделью служит адсорбция молекулы двумя атомами катализатора (см., например, рис. 87—93 данной книги), что в то же время является основным постулатом мультиплетной теории. Можно сказать, что теория абсолютных скоростей реакций и мультиплетная теория в определенном отношении дополняют друг друга, — при помощи мультиплетной теории можно получить модели переходного состояния, а при помощи теории абсолютных скоростей реакций — на их основе рассчитать скорости реакций.

Можно думать, что эта связь не является случайной, а обусловлена историческим развитием рассматриваемой области. Вскоре после появления мультиплетной теории появилась теория гетерогенного катализа Поляньи [8]; обе теории очень близки между собой. Мультиплетная теория была построена на основе анализа экспериментального материала и затем применена к большому числу разнообразных реакций органического катализа. В теории Поляньи аналогичные принципы были выведены из квантово-механических соображений, но применение их ограничивалось

реакциями между атомами в общем виде, и только в дальнейшем [9] теория была применена к пара-и орто-превращению водорода.

В последней цитированной статье [9] Поляньи впервые вводит понятие переходного состояния, причем даваемая им модель переходного состояния соответствует мультиплетному комплексу мультиплетной теории. Вскоре Эйринг и Поляньи [1], основываясь на своей предшествовавшей совместной работе [10], заложили основу теории абсолютных скоростей реакций или теории переходного состояния. Таким образом, весьма возможно, что теория абсолютных скоростей реакций своими истоками восходит к изучению гетерогенно-каталитических реакций в указанном выше направлении.

Ввиду встречающихся в английском тексте погрешностей, перевод в этих местах сделан не буквально, а следуя смыслу текста. В местах, наиболее отступающих от оригинала, сделаны соответствующие примечания.

Работа по переводу настоящей книги распределялась следующим образом: главы I, II и IV перевели Л. А. Шварцман и Н. Д. Соколов, главу III — В. Э. Вассерберг, главу V — О. К. Богданова и Н. Д. Соколов, главы VI, VII и VIII — Н. Д. Соколов, главу IX — Л. А. Шварцман и главу X — И. А. Миркин. Редакционные примечания принадлежат А. А. Баландину и Н. Д. Соколову.

Москва,
24 октября 1947 г.

А. Баландин.
Н. Соколов.

ЛИТЕРАТУРА К ПРЕДИСЛОВИЮ

1. H. Eyring, J. Chem. Phys, 3, 107 (1935); M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 31, 875 (1935).
2. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934 г.
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М. — Л., 1945 г.
4. М. И. Темкин, ЖФХ, 11, 169 (1938).
5. М. И. Темкин, В. Пыжов, Acta Phys. Chim. URSS, 2, 473 (1935).
6. О. И. Лейпунский, Acta Phys. Chim. URSS, 2, 737 (1935); ЖФХ, 9, 143 (1937).
7. А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909 (1929); ср. Усп. Хим. 4, 1004 (1935).
8. M. Polanyi, Z. Elektrochem., 35, 561 (1929).
9. M. Polanyi, J. Soc. Ch. Ind., 54, 123 (1935).
10. H. Eyring, M. Polanyi, Z. Phys. Chem., B, 12, 279 (1931).
11. H. A. Kramers, Physica, 7, 284 (1940).
B. J. Zwolinski, H. Eyring, J. A. Ch. S., 69, 2702, (1948)
Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, М. 1948.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из важнейших задач физической химии является вычисление скоростей химических реакций на основе элементарных свойств вещества, т. е. на основе только таких данных о реагирующих молекулах, как их конфигурации, размеры, межатомные силы и т. д. В течение последнего десятилетия, в результате применения методов квантовой механики и статистики, была создана теория, получившая название „теории абсолютных скоростей реакций“, которая позволила значительно продвинуться в решении указанной задачи. Это решение, конечно, не является полным, и цель настоящей книги заключается в том, чтобы показать, каковы успехи, сделанные в этой области.

Следует отметить, что теория абсолютных скоростей реакций не является просто теорией кинетики химических реакций; развиваемый в ней метод в принципе применим к любому процессу, состоящему из перегруппировки частиц вещества и протекающему с определенной скоростью. В данной книге особенное внимание уделяется химическим реакциям различных типов — гомогенным и гетерогенным, но, кроме того, рассматриваются: вязкое течение, диффузия, вращение диполей, электропроводность электролитов и разряд ионов из растворов. Однако эти процессы ни в коем случае не исчерпывают области применения данного метода и только иллюстрируют его возможности. Авторы выражают надежду, что их книга будет стимулировать дальнейшее применение методов теории абсолютных скоростей реакций.

Большинство исследований, изложенных в этой книге, было опубликовано только в виде статей в различных научных журналах. В силу необходимости эти статьи были очень лаконичны и, естественно, могли показаться трудными для читателя, не знакомого с данным предметом. Поэтому представлялось целесообразным воспользоваться возможностью изложить более подробно теоретические основы и практические приложения данного метода. Однако нельзя ожидать, чтобы эту книгу можно было читать без усилий. Для полного понимания изложенного в ней материала, несомненно, требуется очень большое внимание, но авторы льстят себя надеждой, что затраченный при этом труд будет вполне вознагражден.

Для читателей, не знакомых с методами квантовой механики, наиболее сложным разделом покажется, вероятно, глава II. Однако книга написана с таким расчетом, чтобы пропуск этой главы не отразился сильно на понимании остальных частей. То же можно сказать о параграфах, касающихся различных форм статистики в первой части главы IV.

Изложенные здесь исследования являются результатом трудов многих ученых, число которых превосходит число сносок на оригинальные статьи. Поэтому авторы выражают признательность своим коллегам и сотрудникам за оказанную ими неоценимую помощь. Они также выражают свою благодарность Американскому институту физики за любезное разрешение воспроизвести рисунки и воспользоваться другими материалами из Журнала химической физики (*Journal of Chemical Physics*), а также Нью-Йоркской академии наук за любезное разрешение воспользоваться материалами из монографии „Кинетика реакций в растворах" („*Kinetics in Solution*").

Принстон, Н.-Дж.,
май, 1941 г.

С. Глесстон
К. Лейдлер
Г. Эйринг

Глава I

ВВЕДЕНИЕ

Уравнение Аррениуса. В основе современной теории скоростей реакций лежит соображение, которое высказал Аррениус [1], чтобы объяснить влияние температуры на скорость инверсии сахара. Согласно Аррениусу, между инертными и активными молекулами устанавливается равновесие, причем в реакции инверсии способны принимать участие только активные молекулы. Применяя к этому равновесию уравнение изохоры Вант-Гоффа, легко показать, что температурная зависимость удельной скорости* реакции должна определяться следующим уравнением:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}, \tag{1}$$

где E — разность теплосодержаний активированных и инертных молекул. Величина A является постоянной или сравнительно мало зависит от температуры.

В дальнейшем уравнение Аррениуса (1) стали писать в другой форме

$$k = Ae^{-E/RT}. \tag{2}$$

В настоящее время при помощи соотношений подобного вида выражают обычно температурную зависимость удельных скоростей большинства химических реакций, а также некоторых физических процессов (см. гл. IX и X). Принимая, что интервал температур невелик, можно считать величины A и E постоянными.

По причинам, которые будут изложены несколько ниже, множитель A иногда называют „числом столкновений", но в этой книге мы будем пользоваться более удачным термином — „фактор частоты".

Величина E получила название „теплоты активации" или „энергии

* Т. е. константы скорости. *(Прим. ред.)*

активации" реакции *. Она представляет собой энергию, которую молекула должна приобрести в начальной стадии процесса, прежде чем принять участие в реакции. Поэтому в упрощенной форме проблема вычисления абсолютных скоростей реакций состоит из двух независимых задач — вычисления энергии активации и вычисления фактора частоты.

Вычисление энергии активации. Согласно радиационной теории химических реакций, привлекавшей в свое время внимание многих исследователей, активная (или активированная) молекула приобретает избыток энергии за счет поглощаемого излучения[2]. Однако в силу того, что молекула может поглощать излучение лишь определенной частоты соответственно положению полос поглощения в ее спектре, радиационная теория требует, чтобы энергия активации на одну молекулу была равна $nh\nu$ или, может быть, сумме двух или нескольких подобных членов, в которых h — постоянная Планка, ν — частота поглощенного излучения и n — целое число. Другими словами, энергия активации должна равняться общему числу квантов поглощенного излучения.

Эта теория в первое время получила, казалось, экспериментальные подтверждения, но в дальнейшем было показано, что в общем случае между энергией активации реакции и частотой излучения, поглощаемого реагирующей молекулой, соответствия не наблюдается, и таким образом этот путь вычисления энергии активации был оставлен.

О природе энергии активации делались в дальнейшем многочисленные предположения. В частности, обсуждался вопрос о том, является ли она кинетической энергией сталкивающихся молекул, движущихся вдоль линии, соединяющей центры, или же энергией внутримолекулярных колебаний. Однако не было предложено ни одного удовлетворительного способа нахождения этой величины, основанного на физических свойствах реагирующих веществ.

Лишь в 1928 г. Лондон[3] показал, что эта задача может быть решена при помощи методов квантовой механики (гл. II). Он предположил, что многие химические реакции являются „адиабатическими" в том смысле, что они не сопровождаются переходом электронов из одного состояния в другое. Поэтому данную систему электронов в течение всей реакции можно описать при помощи одной и той же волновой функции. Для системы трех атомов X, Y и Z, каждый из которых имеет по одному неспаренному s-электрону, Лондон вывел приближенное уравнение (см. стр. 84), определяющее потенциальную энергию E как функцию междуатомных расстояний.

* Строго говоря, величину E в уравнениях (1) и (2) более правильно назвать „экспериментальной энергией активации", так как практически ее определяют графическим путем, нанося значения $\ln k$ как функцию от $1/T$, в соответствии с уравнением (1). Выражение же „теплота активации" следует сохранить для другой величины, связанной с E, смысл которой будет рассмотрен ниже.

Это уравнение имеет вид:

$$E = A + B + C - \left\{\frac{1}{2}\left[(\alpha-\beta)^2 + (\beta-\gamma)^2 + (\gamma-\alpha)^2\right]\right\}^{\frac{1}{2}}, \qquad (3)$$

где A, B и C представляют собой энергии кулоновского взаимодействия электронов соответственно атомов X и Y, Y и Z, Z и X, а α, β, γ — соответствующие энергии „резонанса" или „обмена". Отметим, что понятие „обменной" энергии вытекает из представлений квантовой механики, согласно которым электрон нельзя считать локализованным около того ядра, с которым он связан в изолированном атоме.

Величины A, B и C, а также α, β и γ зависят от расстояний между атомами. Вычислив соответствующие интегралы, можно определить „поверхность потенциальной энергии", т. е. энергию системы для всех возможных междуатомных расстояний. Реакция между тремя атомами X, Y и Z, например

$$X + YZ \rightarrow XY + Z,$$

должна протекать по некоторому пути по этой поверхности. Естественно, что большинство систем должно следовать по наиболее выгодному пути. Определение этого пути практически упрощается предположением, что три взаимодействующих атома располагаются на одной линии, а четыре — на одной плоскости. Можно показать, что в случае s-электронов эти конфигурации отвечают минимальной энергии. Однако, несмотря на это упрощение, точное вычисление интегралов, определяющих кулоновскую энергию, и интегралов, определяющих обменную энергию, является очень трудным даже для простейшего случая двух водородных атомов.

Возможность приближенного решения рассматривалась Эйрингом и Поляньи[4], которые предложили способ, получивший название „полуэмпирического метода" вычисления энергии активации (гл. III). Полная энергия связи двух атомов *, например X и Y, определяется выражением $A + \alpha$. Ее зависимость от расстояния можно определить при помощи известного уравнения Морзе, основанного на спектроскопических данных (стр. 100). Допуская, что A составляет определенную долю суммы $A + \alpha$ (обычно от 10 до 20%, в зависимости от природы рассматриваемого атома), можно найти отдельно значения A и α, а также B и β и C и γ для различных расстояний между атомами. Следуя по этому пути, при помощи уравнения (3) можно определить все величины, необходимые для построения поверхности потенциальной энергии. Поскольку свойства этих поверхностей подробно рассматриваются в гл. III, здесь они будут разобраны лишь в общих чертах.

* Обычно потенциальную энергию системы атомов относят к состоянию разъединенных атомов, принимая энергию этого состояния равной нулю. Таким образом, когда атомы соединены друг с другом, энергия системы отрицательна.

Если реагирующее вещество X приближается к YZ по наиболее выгодному пути, то потенциальная энергия системы возрастает сначала медленно, а затем все быстрее и после достижения максимального значения начинает падать, что соответствует образованию продуктов реакции XY и Z. Разница между энергией системы в точке максимума, которая соответствует активированному состоянию, и энергией исходных веществ практически равна энергии активации реакции. Таким образом, можно определить энергию активации, если известна потенциальная энергия рассматриваемой системы, которую, в свою очередь, можно вычислить, пользуясь полуэмпирическим методом и спектроскопическими данными для молекул, участвующих в реакции.

Однако этот путь расчета подвергался критике, отмечавшей, с одной стороны, приближенный характер уравнения Лондона, а с другой — предположение об аддитивности кулоновской и обменной энергий. Тем не менее этот метод приводит к результатам, находящимся в удовлетворительном согласии с опытом. Его применение будет изложено в гл. V. Хотя изложенная выше трактовка и не является достаточно полной, но, ввиду отсутствия лучших способов вычисления энергии активации, полуэмпирический метод следует рассматривать как существенный шаг вперед в развитии теории скоростей реакций.

Фактор частоты. Теория столкновений [6]. Экспоненциальный множитель $e^{-E/RT}$ в уравнении (2) можно рассматривать как меру вероятности существования активированного состояния; с другой стороны, его можно считать равным той доле общего числа молекул, которая обладает необходимой для реакции энергией активации. Таким образом, ясно, что коэфициент A в уравнении (2) должен иметь размерность частоты, так что произведение $Ae^{-E/RT}$ может иметь смысл удельной скорости реакции.

Многие исследователи кинетики химических реакций в двадцатых и тридцатых годах текущего столетия считали, что, по крайней мере для бимолекулярных газовых реакций, A равняется частоте столкновений между реагирующими молекулами в газе. Согласно этой интерпретации, если выбрать в качестве стандартного состояния концентрацию в одну молекулу на кубический сантиметр, то удельная скорость реакции между двумя веществами A и B представится выражением

$$k = Ze^{-E/RT}\ \textit{см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \tag{4}$$

где частота столкновений или число столкновений Z дается уравнением кинетической теории газов

$$Z = \sigma^2_{\mathrm{A,B}} \left[8\pi kT \left(\frac{m_\mathrm{A} + m_\mathrm{B}}{m_\mathrm{A}\, m_\mathrm{B}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

Здесь $\sigma_{\mathrm{A,B}}$ — средний „газокинетический“ диаметр молекул A и B; m_A и m_B — массы соответствующих молекул, k — константа Больцмана, т. е. газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле. Из того факта, что в выражение для числа столкновений входит $T^{1/2}$, а также из уравнения (4) следует

$$\ln k = \left(B + \frac{1}{2} \ln T \right) - \frac{E}{RT}, \tag{6}$$

где B для данных реагирующих веществ является постоянной величиной. Из уравнения (6) видно, что фактор частоты A, равный $B + \frac{1}{2}\ln T$, зависит от температуры, вследствие чего зависимость $\ln k$ от $1/T$ не должна быть строго линейной. Однако, если температурный интервал невелик, то отклонение от линейности мало, и уравнение (4), являющееся математическим выражением „теории столкновений“ в ее простой форме, может рассматриваться как эквивалентное уравнению (2), причем фактор частоты определяется числом столкновений.

Число столкновений Z легко вычислить, если известны диаметры молекул, которые могут быть определены из данных по вязкости или каким-либо другим путем. Величина E может быть определена из температурной зависимости удельной скорости реакции. Таким образом, имеется возможность проверки пригодности простой теории столкновения путем сопоставления результатов, полученных из уравнения (4), с экспериментальными данными. Такая проверка была сделана для ряда бимолекулярных реакций, протекающих в газовой фазе и в растворе. В ряде случаев вычисленные константы скорости не отличались больше чем в 10 раз от экспериментальных значений [6]. Газовые реакции, в которых участвуют простые молекулы, например реакции соединения иода с водородом и разложения иодистого водорода, получили название „нормальных“ реакций, потому что их скорости находятся в удовлетворительном согласии с уравнением (4). Скорости реакций в жидкой фазе, в которых принимают участие простые ионы, как, например, реакция между галоидным этилом и ионом гидроксила или некоторыми алкоксил-ионами, также обычно находятся в удовлетворительном количественном согласии с гипотезой столкновений.

Однако имеется много случаев так называемых „медленных“ реакций в растворах, скорости которых значительно меньше ожидаемых на основании уравнения (4). Одним из примеров реакций в растворах, скорости которых могут быть в 10^8 раз меньше вычисленных значений, являются реакции Меншуткина — реакции присоединения иодистого алкила к третичному амину. Медленность многих реакций в растворах первое время считали следствием дезактивации активированных молекул в результате их столкновений с молекулами растворителя. Однако позднее было показано, что в газовой фазе некоторые из этих процессов протекают так же медленно или даже еще медленнее, чем в растворах [7]. Было также найдено, что многие газовые реакции

протекают гораздо медленнее, чем это можно было бы ожидать на основе простой теории столкновений.

Чтобы преодолеть трудности, возникшие в связи с существованием таких „медленных" реакций, в уравнение (4) был введен так называемый „вероятностный" или „стерический" фактор P, так что оно получило следующий вид

$$k = PZe^{-E/RT}. \tag{7}$$

Фактор P является мерой отклонения скорости действительной реакции от „идеальной" скорости, вычисленной согласно простой теории столкновений. При помощи различных вспомогательных гипотез было сделано много попыток объяснить, почему фактор P для „медленных" реакций имеет малую величину, колеблющуюся в пределах от 10^{-1} до 10^{-8}. Однако эти попытки вряд ли можно считать удовлетворительными [8]. Следует также указать, что трудность решения проблемы увеличивается вследствие существования (в особенности между ионами в растворе) таких реакций, в которых P значительно больше единицы (см. стр. 417).

Неудовлетворительность гипотезы столкновений становится очевидной при рассмотрении обратимых реакций [9]. Так, для реакции

$$A_2 + B_2 \rightleftarrows 2AB$$

удельная скорость прямой реакции должна быть равна

$$k_1 = Z_1 e^{-E_1/RT}, \tag{8}$$

а скорость обратной реакции равна

$$k_2 = Z_2 e^{-E_2/RT}. \tag{9}$$

Следовательно, отношение k_1/k_2, которое равняется константе равновесия, можно написать в виде

$$K = \frac{k_1}{k_2} = e^{-(E_1 - E_2)/RT}, \tag{10}$$

так как отношение Z_1/Z_2 не может существенно отличаться от единицы. Разница между энергиями активации прямой и обратной реакций равняется разности теплосодержаний ΔH конечных и исходных веществ. Таким образом, простая теория столкновений приводит к уравнению:

$$K = e^{-\Delta H/RT} \tag{11}$$

которое может быть справедливо либо при абсолютном нуле, либо в том случае, если реакция протекает без изменения энтропии. Если в уравнения для скоростей прямой и обратной реакций ввести стерические факторы P_1 и P_2, то константа равновесия определится следующим соотношением:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_1 Z_1}{P_2 Z_2} e^{-\Delta H/RT}. \tag{12}$$

Отсюда следует, что отношение P_1Z_1/P_2Z_2 (или приближенно P_1/P_2) должно содержать в общем случае энтропийный член.

Константа равновесия K, равная отношению удельных скоростей прямой и обратной реакций, равна $e^{-\Delta F^\circ/RT}$, где ΔF° — изменение стандартной свободной энергии реакции. Поэтому представляется более правильным писать выражение для удельной скорости в том виде, как это уже было предложено много лет назад [10],

$$k = Ae^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} = \tag{13}$$

$$= Ae^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}, \tag{14}$$

где $\Delta F^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$ и $\Delta S^{\ddagger}$ представляют собой соответственно свободную энергию, теплоту и энтропию активации. Для объяснения зависимости экспериментальной энергии активации от температуры была сделана попытка применить основное уравнение теории столкновений [11], видоизмененное аналогично уравнению (14)

$$k = Ze^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}. \tag{15}$$

С точки зрения теории скоростей реакций, развиваемой в этой книге, фактором, определяющим скорость реакции, является не теплота активации, а свободная энергия активации, и поэтому для определения удельной скорости следует применять уравнения (13) и (14). Если применяется простое уравнение (2), необходимо принимать во внимание то обстоятельство, что экспериментальная энергия активации E в некоторой степени зависит от температуры и что в множитель A входит энтропия.

Мономолекулярные реакции. Скорость мономолекулярной реакции пропорциональна концентрации реагирующего газа, или, иными словами, числу молекул в данном объеме. Ввиду этого, представляется сомнительным, чтобы мономолекулярная реакция могла являться прямым следствием столкновений, так как частота столкновений определяется квадратом числа молекул единственного реагирующего вещества в единице объема. Поэтому было бы правильнее отождествить A с частотой колебания ν вдоль одной из связей реагирующей молекулы и писать

$$k = \nu e^{-E/RT}, \tag{16}$$

так как $\nu e^{-E/RT}$ можно рассматривать как меру скорости, с которой накапливается колебательная энергия, достаточная для разрыва связи и последующего разложения молекулы. Предположения, согласно которым фактор A отождествляется с частотой колебания, были сделаны некоторыми авторами и по отношению к бимолекулярным реакциям [12].

Однако отождествление A с частотой колебания еще не объясняло, каким образом молекула получает энергию активации. Теория этого вопроса была развита Линдеманном [13] и получила многочисленные подтверждения. Согласно ей реагирующая молекула получает энергию активации благодаря столкновению. Однако между моментом столкновения и распадом молекулы проходит некоторое время. Поэтому, если средний интервал времени между активацией и распадом велик по сравнению с интервалом между двумя последовательными столкновениями, то кинетически процесс будет первого порядка, несмотря на то, что в столкновении участвуют две молекулы (см. стр. 275).

С этой точки зрения могло бы показаться, что уравнение (4) должно давать максимальную скорость реакции. Между тем известно, что наблюдаемые величины удельных скоростей многих мономолекулярных газовых реакций на несколько порядков выше вычисленных по этому уравнению. Однако здесь следует напомнить, что толкование величины $e^{-E/RT}$ как доли молекул, обладающих при столкновении необходимой для реакции энергией активации, основано на допущении, что энергия распределяется только между двумя квадратичными членами, например состоит, как это иногда предполагалось, из энергии поступательного движения каждой молекулы вдоль линии центров или же из кинетической и потенциальной энергий колебательного движения. Если же в процессе активации может играть роль энергия *многих* степеней свободы, то доля молекул, активированных в результате столкновений, сильно возрастает (стр. 276). Поэтому можно предположить наличие приближенного параллелизма между сложностью реагирующей молекулы и числом квадратичных членов в выражении для энергии, оказывающих влияние на скорость реакции [14].

Описанная выше в общих чертах теория мономолекулярных реакций с некоторыми внесенными в нее изменениями (стр. 277) [15] на первый взгляд кажется удовлетворительной. Следует, однако, отметить, что остается нерешенным фундаментальный вопрос, почему энергии многих степеней свободы могут способствовать активации молекул в мономолекулярных реакциях, но не играют роли в бимолекулярных реакциях даже в тех случаях, когда в последних участвуют относительно сложные молекулы.

Теория абсолютных скоростей реакции. Метод вычисления фактора частоты A при помощи так называемой „теории абсолютных скоростей реакции" будет изложен в гл. IV. В основе этого метода лежит мысль о том, что химическая реакция или какой-либо другой протекающий во времени процесс характеризуется тем, что начальная конфигурация атомов при непрерывном изменении соответствующих координат переходит в конечную конфигурацию. При этом всегда существует некоторая промежуточная конфигурация, которая является критической для данного процесса. Если система ее достигла, то имеется большая вероятность того, что реакция будет завершена. Эта критическая конфигурация получила название „активированного комплекса" реакции * и в общем случае она соответствует высшей точке наиболее выгодного пути реакции на поверхности потенциальной энергии, о которой упоминалось на стр. 16.

Активированный комплекс следует рассматривать как обыкновенную молекулу, обладающую обычными термодинамическими свойствами, за исключением того, что движение в одном направлении, а именно вдоль координаты реакции, приводит к распаду с определенной скоростью. Сделав это допущение, при помощи статистических методов можно найти концентрацию активированных комплексов и скорость их перехода через критическую конфигурацию активированного состояния. В дальнейшем будет показано, что произведение этих двух величин равно скорости реакции.

Следует отметить, что до некоторой степени сходные идеи были высказаны Марселеном [16], считавшим, что скорость процесса определяется скоростью, с которой молекулы пересекают „критическую поверхность в фазовом пространстве", а также Родебушем [17] и в особенности Райсом и Гершиновичем [18].

По предположению последних авторов, для того чтобы могла произойти реакция, система должна находиться в „определенной части фазового пространства". Однако никто из этих авторов не применял свойств поверхности потенциальной энергии, определяющей природу активированного комплекса, т. е. критическую область фазового пространства. Именно поэтому они не были в состоянии вычислить абсолютные скорости реакции.

Первая успешная попытка в этом направлении была сделана Пельцером и Вигнером [19] в работе, посвященной вычислению скорости реакции между атомным и молекулярным водородом, которая происходит при термическом гомогенном *орто-пара*-превращении. Некоторые другие авторы [20] также привлекали статистические методы к теоретическому изучению скоростей реакции, однако существенный прогресс не мог быть достигнут без ясного представления о природе „активированного комплекса", который, как показал Эйринг, является промежуточным критическим состоянием в каждом процессе, протекающем с определенной скоростью. Поляньи и Ивенс, которые также работали над этой проблемой, предложили для этого промежуточного состояния термин „переходное состояние" [21].

Рассмотрим процесс, в котором участвуют реагирующие вещества A, B и т. д., образующие активированный комплекс $M^{\ddagger}$ в реакции

$$A + B + \ldots \longrightarrow M^{\ddagger} \longrightarrow \text{продукты реакции.}$$

* Иногда эта конфигурация называется „переходным состоянием". См., например, M. Polanyi, M. L. Evans, Trans. Far. Soc. **31**, 875 (1935).

Скорость реакции равна концентрации активированного комплекса на вершине барьера, помноженной на частоту пересечения этого барьера. Если через $c'_{\ddagger}$ обозначить число активированных комплексов в единице объема, находящихся в отрезке длиной δ, соответствующем активированному состоянию на вершине энергетического барьера, и через $\overline{v}$ — среднюю скорость перехода через барьер, то $\overline{v}/\delta$ равняется частоте перехода активированного комплекса через барьер и, следовательно,

$$\text{скорость реакции} = c'_{\ddagger}\,\frac{\overline{v}}{\delta}. \qquad (17)$$

Активированный комплекс отличается от нормальной молекулы тем, что одна из степеней свободы колебательного движения активированного комплекса заменена степенью свободы поступательного движения вдоль пути реакции. Тем не менее эти комплексы возможно рассматривать как нормальные молекулы, и можно написать, что их концентрация на вершине барьера выражается следующим образом:

$$c'_{\ddagger} = c_{\ddagger}\,\frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}\,\delta,$$

где m^* — эффективная масса активированного комплекса, соответствующая координате реакции. Дробь $\frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}\delta}{h}$ представляет собой сумму состояний (стр. 171) для поступательного движения вдоль пути реакции и является мерой вероятности нахождения активированного комплекса на вершине барьера. При помощи классических методов можно определить среднюю скорость ($\overline{v}$) перехода через барьер в одном направлении, а именно в направлении разложения. Она равна $\left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2}$. Вследствие этого уравнение (17) принимает вид:

$$\text{Скорость реакции} = c_{\ddagger}\,\frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}\delta}{h}\left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2}\frac{1}{\delta} = \qquad (18)$$

$$= c_{\ddagger}\,\frac{kT}{h}. \qquad (19)$$

Отсюда вытекает важное следствие, что эффективная скорость перехода активированных комплексов через энергетический барьер равна $\frac{kT}{h}$ и поэтому является универсальной частотой, зависящей только от температуры и не зависящей ни от природы реагирующих веществ, ни от типа реакции [22].

В предыдущем выводе было принято, что все системы, переходящие через барьер, подвергаются разложению. Однако вследствие различных причин существует возможность того, что некоторые из этих систем после прохождения через активированное состояние возвращаются обратно в начальное состояние. Поэтому в уравнение для скорости необходимо ввести множитель $\varkappa$ — „трансмиссионный коэфициент", который учитывает эту возможность. В реакциях между двумя атомами, в некоторых процессах, сопровождающихся изменением мультиплетности электронных уровней, а также во многих мономолекулярных реакциях коэфициент $\varkappa$ меньше единицы, но во многих других случаях он, по всей вероятности, близок к единице. Поэтому здесь будет принято, что каждый активированный комплекс, достигший вершины барьера, переходит через него и распадается, причем это повторяется с частотой $\frac{kT}{h}$.

Термодинамическая формулировка. Если обозначить через k удельную скорость реакции, то скорость данной реакции выразится уравнением:

$$\text{Скорость реакции} = k c_A c_B \ldots \qquad (20)$$

и, следовательно, учитывая уравнение (19), получим

$$k = \frac{kT}{h}\cdot\frac{c_{\ddagger}}{c_A c_B \ldots} = \qquad (21)$$

$$= \frac{kT}{h} K^{\ddagger}, \qquad (22)$$

где $K^{\ddagger}$ — константа равновесия между реагирующими веществами и активированным комплексом $A + B + \ldots \rightleftarrows M^{\ddagger}$. При этом здесь принято, что система является идеальной, так что вместо активностей можно пользоваться концентрациями *. Константа $K^{\ddagger}$ вполне аналогична обычной константе равновесия и, следовательно, может быть связана при помощи известных термодинамических соотношений с величинами $\Delta F^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$ и $\Delta S^{\ddagger}$, представляющими собой соответственно стандартные изменения свободной энергии, теплосодержания и энтропии при образовании активированного комплекса из реагирующих веществ.

---

* Поправки, которые необходимо ввести для учета отклонений от идеального поведения, а также для учета квантовомеханического „просачивания" сквозь потенциальный барьер и для учета отклонения трансмиссионного коэфициента от единицы, будут рассмотрены в последующих главах. На данном этапе изложения от этих поправок мы отвлекаемся.

Пользуясь этими функциями, уравнение (22) можно записать следующим образом:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} = \qquad (23)$$

$$= \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}. \qquad (24)$$

Уравнения (23) и (24) оказываются аналогичными ранее рассмотренным уравнениям (13) и (14).

Из уравнений (23) и (24) видно, что скорость реакции действительно определяется свободной энергией активации. Существенное преимущество этих уравнений по сравнению с выведенными на основании классических представлений заключается в том, что они дают точное и простое выражение фактора частоты.

Следует отметить, что согласно требованиям термодинамики свободная энергия $\Delta F^{\ddagger}$, теплосодержание $\Delta H^{\ddagger}$ и энтропия $\Delta S^{\ddagger}$ активации относятся к стандартным состояниям реагирующих веществ и активированного комплекса, хотя условный индекс — нуль в этих обозначениях и опущен. То стандартное состояние, которое выбирается для выражения термодинамических величин, конечно, должно быть применено и для выражения удельной скорости реакции. Если, как это часто употребляется в химической кинетике, концентрации выражены в молях на 1 *см*^{3}, то за стандартное состояние принимается 1 моль на *см*^{3}. Если же концентрации выражаются при помощи парциальных давлений, то в качестве стандартного состояния следует выбрать газ при давлении в одну атмосферу, что наиболее близко к стандартному состоянию, обычно применяемому в термодинамике газов.

Суммы состояний. Теория абсолютных скоростей дает возможность выразить константу равновесия $K^{\ddagger}$ через „суммы состояний" участвующих в реакции веществ. В гл. IV будет показано, как эта задача может быть решена методами статистической механики.

Сумма состояний F данной молекулы на единицу объема представляет собой меру вероятности нахождения этой молекулы в заданном объеме и равна сумме членов $e^{-\varepsilon/kT}$ для всех видов энергии ε, которыми обладает молекула, а именно: поступательной, вращательной, колебательной, ядерной и электронной. При этом следует иметь в виду, что для каждого такого слагаемого должен быть введен соответствующий статистический вес, учитывающий степень вырождения отдельных энергетических уровней.

Вычисление сумм состояния с высокой степенью точности является сравнительно простой задачей, если известны как размеры молекулы, из которых могут быть найдены ее моменты инерции, так и частоты ее нормальных колебаний. Для устойчивых молекул, в особенности при наличии расшифрованных спектров, суммы состояний известны точно. Однако и в других случаях суммы состояний вычисляются с достаточной степенью точности. Константа равновесия для любой системы может быть выражена при помощи сумм состояний участвующих в процессе молекул. Поэтому уравнение (22) можно переписать следующим образом:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots} e^{-E_0/RT}, \qquad (25)$$

где $F_{\ddagger}$, F_A, F_B и т. д. являются суммами состояний на единицу объема соответственно активированного комплекса и реагирующих веществ A, B и т. д., а E_0 равняется разности между энергией активированного комплекса и суммой энергий реагирующих веществ при абсолютном нуле, т. е. представляет собой энергию активации реакции при абсолютном нуле, отнесенную к одному молю. Вообще говоря, суммы состояний для реагирующих веществ могут быть найдены без особых трудностей. Вычисление $F_{\ddagger}$ для активированного комплекса может быть выполнено при условии, что известна поверхность потенциальной энергии системы. Зная положение активированного комплекса на вершине барьера на наиболее выгодном пути реакции, можно найти его размеры, из которых можно вычислить его моменты инерции. Частоты нормальных колебаний активированного комплекса можно вычислить при помощи теории малых колебаний при условии, если известна поверхность потенциальной энергии (стр. 121). Наличие этих данных достаточно для нахождения сумм состояний.

Наконец, энергия активации при абсолютном нуле (E_0) также может быть найдена из поверхности потенциальной энергии. Таким образом, в принципе возможно получить все данные, необходимые для определения удельной скорости реакции при помощи уравнения (25).

Так как построение потенциальной поверхности требует знания только спектроскопических данных и так как F_A, F_B и т. д. также определяются на основе спектроскопических измерений, то, очевидно, возможно, по крайней мере в принципе, вычислить абсолютные скорости химических реакций, зная некоторые физические свойства участвующих в них молекул. Если поверхность потенциальной энергии не может быть построена, то все же, не делая слишком большой ошибки, можно оценить величину $F_{\ddagger}$ по аналогии с устойчивой молекулой подобной же структуры. Таким образом, и в этих случаях можно определить величину

$$\left(\frac{kT}{h}\right) \frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots},$$

которая приблизительно равна фактору частоты A в уравнении

$$k = Ae^{-E/RT}.$$

Следовательно, при помощи статистической теории абсолютных скоростей реакции могут быть вычислены как величина A, так и величина E, которые определяют скорости реакций. В случаях, когда данные для вычисления скорости в целом недостаточны, часто бывает возможно вычислить первую из этих двух важных величин.

Сравнение теории столкновений со статистической теорией [23]. В теории столкновений бимолекулярных реакций фактор частоты отождествляется с величиной PZ в уравнении (7), в то время как в рассмотренной выше статистической теории он равен величине

$$\left(\frac{kT}{h}\right)\frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B}.$$

Свойства реагирующих молекул, например их массы, входят в знаменатель множителя $F_{\ddagger}/F_A F_B$, тогда как подобные величины в выражений для числа столкновений Z входят в числитель. Поэтому с первого взгляда может показаться, что результаты теории столкновений и статистической теории должны быть несовместимы. Однако следует напомнить, что активированный комплекс получается из реагирующих веществ и, следовательно, величины, характеризующие свойства последних, содержатся также и в числителе дроби $F_{\ddagger}/F_A F_B$. Тем не менее, как и следовало ожидать, оба метода не обязательно приводят к одинаковым результатам.

При сравнении статистического метода с простой теорией столкновений полезно сначала рассмотреть реакцию между двумя атомами, например A и B с массами m_A и m_B и диаметрами столкновений σ_A и σ_B соответственно. Если принять, что в единице объема находится один атом A и один атом B и что средний молекулярный диаметр $\sigma_{A,B}$ равен $\frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$, то число столкновений можно найти при помощи уравнения (5). Для рассматриваемой реакции активированный комплекс представляет собой двухатомную молекулу $AB_{\ddagger}$, которая имеет три степени свободы поступательного движения и две — вращательного, причем нормальное колебание, которым обладает двухатомная молекула, заменено поступательным движением вдоль координаты распада или реакции. Отсюда следует, что

$$F_{\ddagger} = \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3}\left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right) \tag{26}$$

где первый множитель правой части уравнения представляет собой сумму состояний для трех степеней свободы поступательного движения (стр. 174), а второй — для вращательного движения двухатомной молекулы (стр. 182). Момент инерции I активированного комплекса дается уравнением

$$I = \sigma_{A,B}^2 \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \tag{27}$$

Здесь величина $\sigma_{A,B}$ равняется расстоянию между центрами атомов в активированном состоянии. Атомы A и B обладают только поступательными степенями свободы, и таким образом соответствующие суммы состояний равны

$$F_A = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}, \tag{28}$$

$$F_B = \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}. \tag{29}$$

Учитывая уравнения (26), (28) и (29), а также статистическое толкование фактора частоты A, можно написать:

$$A \approx \frac{kT}{h}\cdot\frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B} = \sigma_{A,B}^2\left[8\pi kT\left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{30}$$

Это выражение тождественно формуле (5) для числа столкновений, и, следовательно, в этом случае статистический метод и теория столкновений дают одинаковый результат. Необходимо подчеркнуть, что приведенные рассуждения дают ясную интерпретацию смысла величины $\sigma_{A,B}$, которую следует рассматривать не просто как среднее значение эффективных диаметров реагирующих веществ, а как величину, определяемую конфигурацией активированного комплекса.

Рассуждения, относящиеся к случаю двух атомов, можно распространить и на реакции с участием молекул. Однако ввиду сравнительной сложности этой задачи целесообразно применить упрощенный метод. Приближенно сумму состояний для каждого типа энергии можно считать состоящей из некоторого числа одинаковых множителей — по одному на каждую степень свободы. Таким образом, обозначая через f_T, f_R, f_V суммы состояний поступательной, вращательной и колебательной степеней свободы, можно написать

$$F = f_T^t f_R^r f_V^v, \tag{31}$$

где t, r и v — числа соответствующих степеней свободы.

Для реакции между двумя атомами

$$F_A = f_T^3, \quad F_B = f_T^3 \text{ и } F_{\ddagger} = f_T^3 f_R^2, \tag{32}$$

откуда

$$A \approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B} \approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_R^2}{f_T^3}. \quad (33)$$

Таким образом, величину $(kT/h) f_R^2/f_T^3$ можно считать равной числу столкновений Z кинетической теории газов, как это было уже показано выше.

В общем случае взаимодействия двух нелинейных молекул A и B, содержащих соответственно n_A и n_B атомов, причем оба числа больше двух, получим

$$F_A = f_T^3 f_R^3 f_V^{3n_A - 6}, \quad (34)$$

$$F_B = f_T^3 f_R^3 f_V^{3n_B - 6} \quad (35)$$

и

$$F_{\ddagger} = f_T^3 f_R^3 f_V^{3(n_A + n_B) - 7}, \quad (36)$$

так как активированный комплекс имеет на одну степень свободы колебательного движения меньше, чем нормальная молекула, содержащая $n_A + n_B$ атомов. Из этого следует, что если приближенно считать соответствующие значения f_T, f_R и f_V для A, B и активированного комплекса одинаковыми, то

$$A \approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B} \approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_V^5}{f_T^3 f_R^3}. \quad (37)$$

Число столкновений Z приблизительно равно

$$\left(\frac{kT}{h}\right)\left(\frac{f_R^2}{f_T^3}\right)$$

и, таким образом, в общем случае значения скорости, вычисляемые при помощи статистической теории, отличаются от значений, даваемых теорией столкновений, на множитель $(f_V/f_R)^5$. Как было отмечено выше (стр. 17), уравнение (4) простой теории столкновений на опыте не оправдывается, и потому в него приходится вводить фактор вероятности P [см. уравнение (7)]. Отсюда, согласно статистической теории, следует, что P приблизительно равняется $(f_V/f_R)^5$, т. е.

$$P \approx \left(\frac{f_V}{f_R}\right)^5. \quad (38)$$

Предыдущие вычисления основаны на предположении, что обе реагирующие молекулы нелинейны и состоят из трех или большего числа атомов. Можно произвести аналогичные расчеты также и для реагирующих веществ других типов. Результаты таких вычислений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соотношение между типом реагирующих веществ и фактором вероятности P

Тип реагирующих веществ	P
I. Два атома	1
II. Атом и двухатомная молекула	
а) нелинейный комплекс	f_V/f_R
б) линейный комплекс	$(f_V/f_R)^2$
III. Атом и многоатомная молекула	$(f_V/f_R)^2$
IV. Две двухатомные молекулы	
а) нелинейный комплекс	$(f_V/f_R)^3$
б) линейный комплекс	$(f_V/f_R)^4$
V. Двухатомная и многоатомная молекулы	$(f_V/f_R)^4$
VI. Две многоатомные молекулы	$(f_V/f_R)^5$

Истолкование фактора вероятности. Истолкование фактора P при помощи колебательных и вращательных сумм состояний приводит к некоторым интересным заключениям.

Вообще говоря, при обычных температурах колебательная сумма состояний f_V по порядку величины близка к единице. Однако, если колебательные частоты низки, т. е. если атомы непрочно связаны друг с другом, величина этой суммы может быть и большей. Сумма состояний f_R имеет порядок от 10 до 100 и, следовательно, отношение f_V/f_R колеблется в пределах приблизительно от 10^{-1} до 10^{-2}. Когда реакции происходят между многоатомными молекулами, фактор вероятности должен меняться в пределах от 10^{-5} до 10^{-10}. Кроме того, чем больше молекула, тем больше должно быть значение f_R и, следовательно, тем меньше величина P. Таким образом, статистическая теория дает объяснение низким значениям P, найденным для многих реакций, происходящих как в газовой фазе, так и в растворах. В подобных реакциях, как правило, участвуют относительно сложные молекулы. Если же одно из реагирующих веществ является атомом или двухатомной молекулой, то фактор вероятности не должен сильно отличаться от единицы. Поэтому для таких небольших молекул f_R может быть меньше 10 и, следовательно, величина $(f_V/f_R)^3$ будет иметь порядок 10^{-1} или 10^{-2}.

Это объясняет, почему простая теория столкновений, предполагающая, что P равно единице, дает приблизительно правильные величины для скоростей реакций

$$2HI = H_2 + I_2$$

и

$$H_2 + I_2 = 2HI.$$

Как и следовало ожидать, в процессах, где одним из реагирующих

веществ является простой ион, например I^- или OH^-, фактор вероятности также близок к единице. Даже для относительно сложных ионов отклонения от простой теории столкновений не всегда велики.

Согласно данным табл. 1, конфигурация активированного комплекса оказывает определенное влияние на фактор вероятности и, следовательно, на скорость реакции. В случае линейного комплекса скорость должна быть меньше в f_V/f_R раз по сравнению с нелинейным комплексом, но, конечно, при условии, что энергия активации одинакова в обоих случаях. Если для протекания реакции необходимо, чтобы сближающиеся молекулы были определенным образом ориентированы, то вероятность образования активированного комплекса должна быть меньше, чем если бы этого условия не было. Естественно, что в первом случае реакция будет протекать медленнее. Таким образом, очевидно, имеется некоторое соответствие между указанным выше фактором P и стерическими эффектами, которые постулировались сторонниками теории столкновений.

Физическая картина результатов, полученных при помощи статистической теории, может быть описана также и с точки зрения теории столкновений. Если обе реагирующие молекулы многоатомны, то образование активированного комплекса сопровождается исчезновением трех поступательных и трех вращательных степеней свободы. При этом одновременно появляется пять новых колебательных степеней свободы и одна поступательная — вдоль координаты реакции. Наблюдаемые в действительности низкие значения фактора вероятности, очевидно, обусловлены затруднениями в передаче энергии от одной степени свободы молекулы к другой при образовании активированного комплекса. При сближении двух молекул, обладающих необходимым для реакции запасом энергии, активированный комплекс может и не образоваться, если энергия не распределилась по соответствующим степеням свободы. Чем проще реагирующие молекулы, тем меньше число степеней свободы, между которыми может происходить обмен энергий, и, следовательно, тем сильнее приближается фактор вероятности к единице.

Следует отметить, что в принципе при правильном применении теория столкновений всегда должна приводить к тем же результатам, что и статистическая теория [24]. Действительно, согласно простой теории столкновений реагирующие молекулы рассматриваются как абсолютно твердые тела, без внутренних степеней свободы. Однако это верно лишь в том случае, если эти молекулы одноатомны. Как было показано выше, в этом случае оба метода приводят к одинаковым результатам. Если бы при подсчете числа столкновений можно было учесть, что внутренние степени свободы реагирующих молекул имеют энергию, которая при реакции перераспределяется, то скорость реакции получилась бы той же самой, как и вычисленная статистическим методом. Однако, в то время как применение статистического метода не представляет больших трудностей, попытки построения полной теории столкновений до сих пор не увенчались успехом, если, конечно,

не рассматривать статистическую теорию как усовершенствованную теорию столкновений.

Энтропия активации [25]. Согласно уравнению (24), фактор частоты A эквивалентен $(kT/h)\,e^{\Delta S^\ddagger/R}$. Однако это не вполне точно, так как $\Delta H^\ddagger$ не равно экспериментальной теплоте активации. В гл. IV (стр. 200) будет показано, что если удельная скорость реакции выражается через концентрации, то константа скорости бимолекулярной газовой реакции может быть представлена одним из следующих выражений:

$$k = e^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S_c^\ddagger/R} \cdot e^{-E/RT} \tag{39}$$

и

$$k = e^2 \frac{kT}{h} RT e^{\Delta S_p^\ddagger/R} e^{-E/RT}, \tag{40}$$

где $\Delta S_c^\ddagger$ и $\Delta S_p^\ddagger$ — энтропия активации при стандартных состояниях, выраженная в единицах концентрации и в единицах давления соответственно, а E — экспериментальная энергия активации. Таким образом, фактор частоты определяется выражением $e^2 (kT/h)\, e^{\Delta S_c^\ddagger/R}$.

Интересно установить, при каком значении энтропии активации простая теория столкновений дает правильные результаты, т. е. при каком $\Delta S^\ddagger$ справедливы равенства

$$Z = e^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S_c^\ddagger/R} \tag{41}$$

или

$$Z = e^2 \frac{kT}{h} RT e^{\Delta S_p^\ddagger/R}. \tag{42}$$

Если выразить удельную скорость реакции в $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$ и в качестве стандартного состояния выбрать концентрацию, равную 1 молю в 1 $см^3$, то в случае двойных столкновений Z имеет порядок величины 10^{14}. Так как величина $e^2 (kT/h)$ при обычных температурах равна приблизительно $5 \cdot 10^{13}$, то для этого стандартного состояния $e^{\Delta S_c^\ddagger/R}$ должно равняться приблизительно 2. Отсюда следует, что в случае применимости простой теории столкновений при стандартном состоянии, соответствующем 1 молю газа в 1 $см^3$, величина энтропии активации должна быть порядка 1 *кал/град.* на моль. Поскольку выражение для числа столкновений содержит квадратный корень из температуры, а в теории абсолютных скоростей реакции соответствующий фактор про-

порционален температуре в первой степени, то, очевидно, величина $\Delta S_c^{\ddagger}$, введение которой делает применимой теорию столкновений, должна зависеть от температуры. Однако приближенно можно считать, что если $\Delta S_c^{\ddagger}$ значительно больше нуля, то наблюдаемая скорость реакции должна быть больше вычисленной на основе простой теории столкновений, и наоборот: если $\Delta S_c^{\ddagger}$ значительно меньше нуля, то скорость должна быть меньше вычисленной на основе этой теории.

Как было показано (стр. 30), в реакциях между двумя атомами или простыми молекулами при образовании активированного состояния происходит лишь незначительный обмен энергий между различными степенями свободы. В этих условиях можно ожидать, что $\Delta S_c^{\ddagger}$ будет мало и, следовательно, теория абсолютных скоростей реакций и теория столкновений должны привести к близким результатам. С другой стороны, если реакция происходит между сложными молекулами и при этом имеет место значительное перераспределение энергии между степенями свободы, то образование активированного состояния сопровождается уменьшением энтропии и скорость реакции оказывается ниже вычисленной по теории столкновений. Эти качественные выводы можно проиллюстрировать данными, приведенными в табл. 2, относящимися к пяти реакциям, расположенным в порядке возрастания их сложности. При помощи обычных методов из соответствующих сумм состояний были вычислены отдельно энтропии поступательного, вращательного и колебательного движений для реагирующих молекул и активированного комплекса. Необходимые данные для активированного комплекса были получены или из поверхностей потенциальной энергии или же из правдоподобных допущений относительно структуры этих комплексов. Приведенные значения энтропии $\Delta S_p^{\ddagger}$ соответствуют принятым в термодинамической литературе и относятся к стандартному состоянию газа при давлении в одну атмосферу. Для определения $\Delta S_c^{\ddagger}$ *для бимолекулярной газовой реакции* на основании уравнений (41) и (42) можно написать

$$\Delta S_c^{\ddagger} = \Delta S_p^{\ddagger} + R \ln RT \qquad (43)$$

$$= \Delta S_p^{\ddagger} + R \ln pv. \qquad (44)$$

В данном случае $p = 1$ атм., а v представляет собой объем в $см^3$, занимаемый одним молем газа при температуре T, равный $\frac{24{,}412T}{273}\ см^3$.

Таблица 2

Сравнение энтропии активации и фактора частоты

	Энтропия			$\Delta S_p^{\ddagger}$	$\Delta S_c^{\ddagger}$	A
	поступ.	вращ.	колеб.			
$2H \rightarrow H_2$ (300°K) [26]						
2H	52,4	0	0	—14,8	5,3	—
H_2	28,2	9,4	0			
$2Cl \rightarrow Cl_2$ (300°K) [26]						
2Cl	73,2	0	0	—18,0	2,1	—
$Cl_2^{\ddagger}$	38,7	16,6	0			
$H_2 + I_2 = 2HI$ (300°K) [27]						
H_2	28,2	2,1	0			
I_2	42,8	17,0	0	—20,3	—0,2	10^{14}
$H_2I_2^{\ddagger}$	42,8	23,1	3,9			
Димеризация этилена (300°K) [28]						
$2C_2H_4$	72,4	31,8	1,32	—30,1	—10,0	10^{11}
$C_4H_8^{\ddagger}$	38,3 *	32,7*	4,4 *			
Димеризация бутадиена (600°K) [29]						
$2C_4H_6$	81,2	64,8	31,6	—38,5	—17,0	10^{10}
$C_8H_{12}^{\ddagger}$	43,7	51,4**	44,0			

* Принята такой же, как у бутена-1.
** Учтена величина, связанная с мультиплетностью электронных уровней.

Следовательно, при 300°K

$$\Delta S_c^{\ddagger} = \Delta S_p^{\ddagger} + 20{,}1, \qquad (45)$$

причем энтропии выражены в кал·град.$^{-1}$·моль$^{-1}$. Таким образом, результаты, приведенные в столбце $\Delta S_c^{\ddagger}$, получены прибавлением числа 20,1 к значениям $\Delta S_p^{\ddagger}$ при 300°K. При 600°K соответствующая разность составляет 21,5. В последнем столбце таблицы приведены значения экспериментально найденного фактора частоты, который, согласно простой теории столкновений, должен быть равен примерно 10^{14}.

Ввиду того, что атомные реакции очень редки, так как они требуют наличия третьего тела, которое воспринимает избыток энергии,

выделяющейся при реакции (стр. 117), то для них невозможно произвести сравнение между $\Delta S_c^{\ddagger}$, с одной стороны, и разностью между ожидаемым и действительным значениями A — с другой. Однако для остальных трех реакций экспериментальные данные находятся в согласии с теорией. Фактор частоты имеет значение, требуемое простой теорией столкновений только в том случае, если $\Delta S_c^{\ddagger}$ для стандартного состояния — 1 моль в 1 $см^3$ — равно нулю или небольшой положительной величине. Если же энтропия активации отрицательна и по абсолютному значению велика, то реакция должна протекать медленнее, чем это соответствует простой теории столкновений.

Интересно рассмотреть вкратце физический смысл энтропии активации. Ввиду того, что энтропия связана с вероятностью, очевидно, отрицательное значение $\Delta S^{\ddagger}$ указывает на малую вероятность образования активированного комплекса. Аналогичный вывод был получен на стр. 32 из рассмотрения перераспределения энергии между различными степенями свободы, которое происходит при образовании активированного комплекса. Изложенные выше две точки зрения отражают два различных аспекта одной и той же проблемы. Очевидно, в обоих случаях не каждое столкновение приводит к образованию активированного комплекса, несмотря на достаточный запас энергии сталкивающихся частиц, и, следовательно, вероятность образования комплекса является существенным фактором, определяющим скорость реакции.

Можно предсказать, что для многих реакций активированное состояние должно быть очень близко к конечному [30]. Если это так, то энтропия активации $\Delta S^{\ddagger}$ не должна сильно отличаться от изменения энтропии ΔS, сопровождающего реакцию в целом. Поэтому во многих случаях можно ожидать параллелизма между $e^{\Delta S/R}$ и фактором вероятности P теории столкновений. Этот вывод несколько другим путем был получен Сопером [31]. Собранные им данные представлены в табл. 3. Поскольку общие соображения, высказанные выше, применимы как к реакциям в растворах, так и к реакциям в газовой фазе, то в таблицу включены данные, касающиеся и тех и других.

Общий параллелизм в изменении величин P и $e^{\Delta S/R}$ поразителен. Некоторые расхождения могут быть объяснены приближенным характером предположения, что активированный комплекс имеет почти ту же энтропию, что и конечное состояние.

Мономолекулярные реакции. Проблема мономолекулярных реакций усложняется тем, что очень немногие из исследованных реакций этого типа являются процессами без цепного механизма или других усложнений. Однако, как уже упоминалось на стр. 20, оказывается, что наблюдаемые скорости часто больше вычисленных из простой теории столкновений. Для объяснения этого было предположено, что энергия активации зависит от энергии многих степеней свободы. Однако

Таблица 3

Полное изменение энтропии и фактор вероятности

Реакция	P	$e^{\Delta S/R}$
Диметиланилин + иодистый метил.	$0{,}5\cdot10^{-7}$	$0{,}9\cdot10^{-8}$
Омыление этилацетата	$2{,}0\cdot10^{-5}$	$5{,}0\cdot10^{-4}$
Хлорирование фенольных эфиров	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$2{,}2\cdot10^{-5}$
Арсенит натрия + теллурат	10^{-5}	10^{-11}
Этилен + водород	0,05	10^{-6}
Диссоциация иодистого водорода	0,5	0,15
Изомеризация цианата аммония	1	0,1
Диссоциация закиси азота	1	1

статистическая теория скоростей реакций в этом отношении не делает различия между мономолекулярными и бимолекулярными реакциями. Если молекула ABC претерпевает мономолекулярный распад, то он должен происходить при удачном столкновении в результате приобретения необходимой энергии соответствующими степенями свободы, причем молекула проходит через активированное состояние $ABC^{\ddagger}$, которое может лишь незначительно отличаться от исходного. Единственное преобразование энергии связано с превращением одной колебательной степени свободы в поступательную вдоль координаты разложения. Ввиду этого вероятность образования активированного состояния может быть большой, и, следовательно, реакция может протекать быстрее, чем это дает вычисление согласно простой теории столкновений.

К тому же выводу можно притти другим путем, если уравнение (25) написать в несколько иной форме. Принимая, как это сделано на стр. 27, что в первом приближении суммы состояний равны произведению ряда множителей, которые одинаковы для каждого типа энергии, в простейшем случае уравнение скорости можно написать следующим образом:

$$k = \frac{kT}{h}\cdot\frac{f_T^3 f_R^3 f_V^{3n-7}}{f_T^3 f_R^3 f_V^{3n-6}}\, e^{-E_0/RT}. \qquad (46)$$

При этом реагирующее вещество и активированный комплекс рассматриваются как нелинейные молекулы, содержащие n атомов. При переходе из начального состояния в активированное поступательные степени свободы остаются без изменения, а вращательные и колебательные изменяются лишь незначительно. Следовательно, уравнение (46) можно

упростить и написать

$$k=\frac{kT}{h}\cdot\frac{1}{f_V}e^{-E_0/RT}. \qquad (47)$$

Таким образом, фактор частоты оказывается приблизительно равным $(kT/h)/f_V$. Если бы эта величина определялась согласно простой теории столкновений, то она приближенно была бы равна $(kT/h)f_R^2/f_T^3$ и, следовательно, была бы меньше той, которая получается согласно статистической теории, в $f_T^3/f_R^2f_V$ раз. Так как f_T, вообще говоря, имеет порядок величины 10^8, то этот множитель может быть очень большим, что на самом деле довольно часто и бывает. Тем не менее приводимые ниже соображения показывают, что расхождение не столь велико, как могло бы показаться с первого взгляда.

Вообще активированный комплекс должен иметь менее компактную структуру, чем реагирующее вещество, и, следовательно, в активированном состоянии движение более беспорядочное. Поэтому образование активированного комплекса должно сопровождаться увеличением энтропии и, как уже было показано, положительное значение $\Delta S^{\ddagger}$ означает, что скорость реакции больше, чем это требуется простой теорией столкновений*.

Следует отметить, что не все мономолекулярные реакции имеют высокие скорости. Это иногда связано с тем, что активированный комплекс имеет более жесткую структуру, чем исходное состояние (см. стр. 288), и, следовательно, $\Delta S^{\ddagger}$ отрицательно. Другой причиной, в результате которой многие мономолекулярные реакции имеют скорость меньшую, чем ожидается из рассмотренных выше простых уравнений, является то, что трансмиссионный коэфициент (стр. 23) может быть заметно меньше единицы. Это означает, что средняя частота, с которой активированный комплекс проходит через вершину энергетического барьера и разлагается, значительно меньше, чем kT/h. Возможные причины уменьшения трансмиссионного коэфициента будут рассмотрены в главах V и VI.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ I

1. S. Arrhenius, Z. Physik. Chem. 4, 226 (1889).
2. См., например, J. Perrin, Ann. Phys. [9], 11, 1 (1919); W. C. Mc. C. Lewis, J. Chem. Soc. 113, 471 (1918); Trans. Faraday Soc. 17, 573 (1922).

* Для мономолекулярного процесса значение удельной скорости не зависит от единиц, в которых выражена концентрация, и, следовательно, от выбора стандартного состояния. Таким образом, в этом случае $\Delta S_c^{\ddagger}$ и $\Delta S_p^{\ddagger}$ равны друг другу.

См. также G. N. Lewis, D. F. Smith, J. Am. Chem. Soc. 47, 1508 (1925); F. O. Rice, H. C. Urey, R. N. Washburne, ibid., 50, 2402 (1928); L. S. Kossel, ibid., 51, 54 (1929); F. Daniels, Chem. Rev. 5, 39 (1924).

3. F. London, „Probleme der modernen Physik" (Sommerfeld Festschrift)", стр. 104, 1928; Z. Elektrochem, 35, 552 (1929).
О других попытках вычисления энергии активации см. R. M. Langer, Phys. Rev. 34, 92 (1929); D. S. Villars, J. Am. Chem Soc. 52, 1733 (1930); J. Frank, E. Rabinowitsch, Z. Elektrochem. 36, 794 (1930).
4. H. Eyring, M. Polanyi, Z. Physik. Chem. B, 12, 279 (1931).
См. также H. Eyring. J. Am. Chem. Soc. 53, 2537 (1931); Chem. Rev., 10, 103 (1932); Trans. Faraday. Soc. 34, 3 (1938).
5. См. W. C. McC. Lewis, J. Chem. Soc. 113, 471 (1918); M. Polanyi, Z. Elektrochem. 26, 48, 228 (1920); K. F. Herzfeld, ibid., 25, 301 (1919); Ann. Physik, 59, 635 (1919); C. N. Hinshelwood, „Kinetics of chemical change", Oxford University Press, 1940; J. Chem. Soc. 635 (1937).
6. См. обзор у E. A. Moelwyn-Hughes, „Kinetics of Reactions in Solutions", стр. 74, Oxford University Press, 1933.
7. E. A. Moelwyn Hughes, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 230 (1932); Proc. Roy. Soc. 131, A, 177 (1931); E. J. Bowen, E. A. Moelwyn-Hughes, C. N. Hinshelwood, ibid., 134, A, 211 (1931); G. H. Gront, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 258 (1933); H. W. Thompson, E. E. Blandon, ibid., 1237 (1933); H. W. Thompson, C. F. Kearton, S. A. Lamb., ibid., 1033 (1935).
8. Ср. C. N. Hinshelwood, C. A. Winkler, ibid., 371 (1936); R. A. Fairclough, C. N. Hinshelwood, ibid., 538 (1937); C. N. Hinshelwood, ibid., 635 (1937).
9. A. E. Stearn, H. Eyring J. Chem. Phys. 3, 113 (1937).
10. P. Rohnstamm, F. F. C. Scheffer, Proc. Acad. Wetesch. Amst. 13, 789 (1911); F. E. C. Scheffer, W. F. Brandsma, Rec. Trav. chem. 45, 522 (1926); W. F. Brandsma, ibid., 47, 94 (1928); 48, 1205 (1929).
11. V. K. La Mer, J. Chem. Phys. 1, 289 (1933); см. также V. K. La Mer, M. L. Miller, J. Am. Chem. Soc. 57, 2674 (1935); E. A. Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc. 164, A, 295 (1938).
12. E. K. Rideal, Phil.Mag., 40, 461 (1920); S. Dushman J. Am. Chem. Soc. 43, 397 (1921); K. F. Herzfeld, „Kinetische Theorie der Wärme", Lehrbuch der Physik, vol. III (2); Müller-Pouillet, стр. 197 (1925).
См. также M. Polanyi, E. Wigner, Z. Physik. Chem. 139, 439 (1928); H. Pelzer, Z. Elektrochem. 39, 608 (1933).
13. F. A. Lindemann, Trans. Faraday Soc. 17, 598 (1922).

14. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. **113**, **A**, 230 (1926); R. H. Fowler, E. K. Rideal, ibid., **113**, **A**, 570 (1927).
См. также Lewis, Smith — сноска 2.

15. O. K. Rice, H. C. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1617 (1927); **50**, 617 (1928); L. S. Kossel. J. Phys. Chem. **32**, 225 (1928).

16. A. Marcelin, Ann. Phys. **3**, 158 (1915); ср., однако, R. C. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2506 (1920); **44**, 75 (1922); E. P. Adams, ibid., **43**, 1251 (1921).
См. также A. March, Physik. Z. **18**, 53 (1917).

17. W. H. Rodebush, ibid., **45**, 606 (1923); J. Chem. Phys. **1**, 440 (1933); **3**, 242 (1935); **4**, 744 (1936).

18. O. K. Rice H. Gershinowitz, ibid., **2**, 853 (1934); **3**, 479 (1935); G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc. **58**, 123 (1936).

19. H. Pelzer, E. Wigner, Z. Physik. Chem. **B**, **15**, 445 (1932).

20. R. C. Tolman, „Statistical mechanics", стр. 259, Chemical Catalog Co. Inc. New York. 1927; La Mer — сноска 11.

21. H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 107 (1935); W. 7, K. Wynne-Jones H. Eyring, ibid., **3**, 492 (1935); M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31**, 875 (1935); **33**, 448 (1937); M. Polanyi, J. Chem. Soc. 629 (1937).

22. H. Eyring, сноска 21; обзор. см. idem, Chem. Rev. **17**, 65 (1935); Trans. Faraday Soc. **34**, 41 (1938).

23. H. Eyring — сноска 21; C. E. H. Bawn, Trans. Faraday Soc. **31**, 1536 (1935); **32**, 178 (1936); C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 635 (1937); R. P. Bell, Ann. Rep. Chem. Soc. **36**, 82 (1939).

24. Ср. Hinshelwood — сноска 23, Bell — сноска 23; R. H. Fowler, E. A. Gugenheim „Statistical Thermodynamics", гл. XII, Oxford University Press, 1939.

25. Kohnstamm, Scheffer — сноска 10; Scheffer, Brandsma — сноска 10; Brandsma — сноска 10, La Mer — сноска 11, Wynne-Jones, Eyring — сноска 21.

26. H. Eyring, H. Gershinowitz, C. E. Sun. J. Chem. Phys. **3**, 786 (1935).

27. A. Wheller, B. Topley, H. Eyring, ibid., **4**, 178 (1936).

28. K. S. Pitzer, ibid., **5**, 473 (1937).

29. G. B. Kistiakowsky. W. W. Ransom, ibid., **7**, 725 (1939).

30. См. например, J. Welinsky, H. A. Taylor, ibid., **6**, 466 (1938).

31. F. G. Sopper, J. Chem. Soc. 1393 (1935).

Глава II

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Двойственность природы излучения*. Явления диффракции света свидетельствуют о его волновой природе. С другой стороны, фотоэлектрические явления и эффект Комптона [1] указывают на то, что излучение распространяется в виде частиц, обычно называемых „фотонами". Таким образом, при различных методах исследования обнаруживается та или другая сторона природы света. Если излучение рассматривать как поток фотонов, то, применяя в качестве измерительного приспособления электрон, их положение можно определить почти точно; если же применить диффракционную решетку или узкую щель, то направление потока фотонов перестает быть определенным, о чем свидетельствует получающаяся диффракционная картина. Таким образом, в опыте Комптона положение фотона можно определить, но, вследствие столкновения последнего с электроном, происходит изменение импульса, что, как будет показано ниже, означает невозможность точного определения длины волны. В то же время при помощи решетки можно точно определить длину волны или импульс фотона, но при этом, как будет показано ниже, становится неопределенным положение фотона. Это показывает, что вообще должна существовать обратная зависимость между неточностью измерения положения фотона и неточностью измерения его импульса или длины волны.

Соотношение неопределенностей [2]. Такое же заключение, только несколько другим путем, можно сделать и для других частиц, например для электронов. Пусть требуется измерить положение и импульс электрона и допустим, что для этой цели имеется подходящий микроскоп, в который можно увидеть электрон. Освещая электрон A светом длиной волны λ и наблюдая через линзу B (рис. 1), можно найти положение этого электрона с точностью, установленной законами оптики.

---

* Текст данного параграфа в переводе несколько изменен. (*Прим. ред.*)

Если x представляет собой координату положения электрона, то неточность ее измерения Δx будет равна

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin\theta}, \qquad (1)$$

где θ — апертура линзы. Таким образом, чтобы наиболее точно определить положение электрона, Δx должно быть насколько возможно малой величиной, иными словами, λ должна быть мала, т. е. следует применять свет с короткой длиной волны, например, γ-лучи. Однако при этих условиях становится заметным эффект Комптона. В результате столкновения с γ-фотоном электрон изменяет свой импульс. Так как фотон ведет себя, как частица, обладающая импульсом mc, где c — скорость света, и так как масса и энергия связаны известным соотношением принципа относительности $E = mc^2$, то можно написать

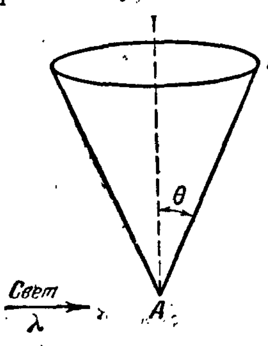


Рис. 1. Неопределенность положения электрона.

$$p = mc = \frac{E}{c}, \qquad (2)$$

где p — импульс фотона.

Согласно квантовой теории, $E = h\nu$, где h — постоянная Планка, а ν — частота излучения. Так как произведение частоты на длину волны равняется скорости света, то из уравнения (2) следует, что

$$p = \frac{h\nu}{\lambda\nu} = \frac{h}{\lambda}. \qquad (3)$$

Хотя после столкновения отраженный фотон имеет импульс отличный от h/λ, тем не менее он еще будет проходить через линзу микроскопа и направляться в фокус при условии, если импульс лежит в пределах от $(1 - \sin\theta)\, h/\lambda$ до $(1 + \sin\theta)\, h/\lambda$. Таким образом, очевидно, что перенос от фотона к электрону импульса, величина которого меньше, чем $\pm(\sin\theta)\, h/\lambda$, не может быть обнаружен микроскопом. Отсюда следует, что при измерении величины импульса электрона получается неопределенность, равная

$$\Delta p = \frac{(\sin\theta)\, 2h}{\lambda}. \qquad (4)$$

Таким образом, произведение неопределенностей положения и импульса частицы, согласно уравнениям (1) и (4), равно

$$\Delta x\, \Delta p = 2h \qquad (5)$$

и, следовательно, не зависит от длины волны света. Поэтому любая попытка увеличить точность определения положения частицы при помощи света с малой длиной волны будет обесценена соответствующим уменьшением точности в определении импульса. Если же при помощи света с большой длиной волны точно измерен импульс, то положение частицы становится неопределенным.

Соотношение между неопределенностями измерения таких сопряженных переменных, как положение и импульс или энергия и время, имеет совершенно общее значение, и произведение этих двух величин всегда равняется величине приблизительно того же порядка, что и постоянная Планка, так что

$$\Delta p \Delta q \approx h. \qquad (6)$$

Эта формула выражает „соотношение неопределенностей" Гейзенберга, которое считается фундаментальным законом природы.

Волновая природа электрона. С установлением соотношения неопределенностей пришлось отказаться от старой механики, так как исчезла возможность приписывать частице одновременно определенные значения положения и импульса. Расхождение со старой механикой не велико для объектов значительных размеров, однако для таких малых частиц, как электроны, должна применяться новая механика. Характерной чертой новой механики является применение некоторой функции, выражающей вероятность того, что частица с данным импульсом находится в данной точке, так как невозможно сказать точно, находится ли она действительно именно в этой точке.

Свойства света были объяснены Максвеллом на основе гипотезы о том, что излучение состоит из электромагнитных волн, подчиняющихся общему волновому уравнению

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}, \qquad (7)$$

где x, y и z — пространственные координаты, c — скорость света и w — амплитуда волны, являющаяся функцией x, y и z и времени t. Теория Максвелла может быть согласована с корпускулярными свойствами света, если принять, что фотон не находится точно в определенной части волны, но что вероятность его нахождения в какой-либо точке пространства определяется значением квадрата амплитуды в этой точке, т. е. w^2.

Еще до того, как Гейзенберг установил „соотношение неопределенностей", де-Бройль[8] высказал мысль, что электроны ведут себя подобно фотонам и сопровождаются волнами, определяющими их движение, точно так же, как движение фотонов определяется электромагнитными волнами. Другими словами, согласно де-Бройлю, можно было ожидать, что при подходящих условиях электронный пучок может обнаружить такие свойства, как диффракция, которые связаны с волновым движе-

нием. Если допустить, что уравнение (3) для импульса $p=h/\lambda$, выведенное для световых волн, справедливо и для электронов, и если учесть, что $p=mv$, где m — масса, а v — скорость электрона, то эффективная длина волны электронного пучка должна определяться уравнением

$$\lambda=\frac{h}{mv}. \tag{8}$$

Это замечательное предположение было вскоре подтверждено работами Джермера и Дэвиссона [4] и Томсона [5]. Эти исследователи показали, что электронный пучок действительно может дать диффракцию и что полученная при этом кажущаяся длина волны находится в превосходном согласии с величиной, вычисленной по уравнению (8).

Волновое уравнение. Если предположить, что волновое уравнение для электрона или другой малой частицы подобно уравнению для фотона, то уравнение (7) можно переписать в форме

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}=\frac{1}{u^2}\cdot\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}, \tag{9}$$

где u — скорость распространения *электронных волн**, а Φ — амплитуда. Если последняя реальна, то величина $\Phi^2\,dx\,dy\,dz$, или сокращенно $\Phi^2 d\tau$, дает вероятность нахождения электрона в элементе объема $dx\ dy\ dz$, или $d\tau$ пространства конфигураций, в момент времени t. Скорость u может быть заменена произведением $\lambda\nu$, где ν — частота и λ — длина электронных волн. Так как $p=\frac{h}{\lambda}$ и $E=h\nu$, то

$$u=\lambda\nu=\frac{E}{p}. \tag{10}$$

Подстановка этого выражения в уравнение (9) дает

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}=\frac{p^2}{E^2}\cdot\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}. \tag{11}$$

Если рассматриваемые волны являются стоячими, как, например, в случае струны, то Φ можно представить в следующем виде:

$$\Phi=\psi(x, y, z)(A\cos 2\pi\nu t+B\sin 2\pi\nu t), \tag{12}$$

где $\psi(x, y, z)$ — функция только x, y и z, а коэфициенты A и B являются постоянными**. Подставляя уравнение (12) в уравнение (11),

* Иногда u называют фазовой скоростью; она равна квадрату скорости света, деленному на скорость электрона.

** Если A и B комплексные величины, то функция распределения вероятности будет не Φ^2, а $\Phi\overline{\Phi}$, где $\overline{\Phi}$ функция, комплексно сопряженная с Φ. Величина $\Phi\overline{\Phi}$ и подобные ей произведения иногда пишут в виде $|\Phi|^2$, где $|\Phi|$ означает „модуль" или абсолютную величину Φ.

получим

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=-\frac{4\pi^2p^2}{h^2}\psi, \tag{13}$$

в результате чего время t исключается. Если V представляет собой потенциальную энергию частицы, то ее кинетическая энергия T равна $E-V$. Так как

$$T=\frac{1}{2}mv^2=\frac{p^2}{2m}, \tag{14}$$

то, следовательно,

$$E-V=\frac{p^2}{2m}. \tag{15}$$

Подставляя p^2 в уравнение (13), находим

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi=0. \tag{16}$$

Это соотношение, известное как уравнение Шредингера для одной частицы, является основой волновой механики [6].

АЛГЕБРА ОПЕРАТОРОВ

Алгебра операторов. Для дальнейшего изложения предмета желательно, чтобы читатель имел некоторые сведения из алгебры операторов, и с этой целью мы сделаем небольшое отступление.

Если при помощи определенного правила функция нескольких переменных u по определенному закону переходит в другую функцию v тех же или других переменных, то этот процесс называется „операцией" и выражается следующим образом:

$$\mathbf{F}u=v, \tag{17}$$

где $\mathbf{F}$ символ оператора, u — функция, подвергающаяся операции, и v — результат этой операции*.

Примером простой операции является умножение функции $f(x)$ независимой переменной x на эту переменную. При этом оператор $\mathbf{A}$ определится уравнением

$$\mathbf{A}f(x)=xf(x). \tag{18}$$

Другим примером может служить оператор $\mathbf{B}$, означающий диференцирование по независимой переменной

$$\mathbf{B}f(x)=\frac{\partial f(x)}{\partial x}. \tag{19}$$

Применение таких операторов не ограничено функциями одной переменной. Например, функцию двух независимых переменных можно продиференцировать

* Уравнение (17) следует читать следующим образом: „Оператор $\mathbf{F}$, примененный к функции u, дает функцию v".

цировать по одной из них:

$$\mathbf{C}f(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}. \tag{20}$$

Важным оператором является оператор Лапласа ∇^2, называемый „набла в квадрате". Он определяется выражением

$$\nabla^2 f(x, y, z) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}. \tag{21}$$

При помощи операторов уравнение Шредингера (16) может быть записано в следующей форме:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0. \tag{22}$$

Сумма двух операторов **A** и **B** определяется следующим образом:

$$\mathbf{S}f(x) = (\mathbf{A} + \mathbf{B})f(x) = \mathbf{A}f(x) + \mathbf{B}f(x), \tag{23}$$

а произведение **P** тех же двух операторов определяется равенством

$$\mathbf{P}f(x) = \mathbf{AB}f(x) = \mathbf{A}[\mathbf{B}f(x)]. \tag{24}$$

Это означает, что функция $f(x)$ сначала подвергается операции, обозначенной через **B**, а затем полученный результат — операции **A**. Если, например, **A** и **B** определяются уравнениями (18) и (19), то

$$\mathbf{AB}f(x) = x\frac{\partial f(x)}{\partial x}. \tag{25}$$

Если последовательное применение двух операторов не приводит к изменению функции, на которую действуют операторы, то это значит, что операторы **A** и $\mathbf{A}^{-1}$ обратны друг другу и

$$\mathbf{AA}^{-1} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{I}, \tag{26}$$

где **I** обычно называют „оператором идентичности".

Последовательное применение того же самого оператора обозначают через $\mathbf{A}^n$, где n показывает, сколько раз применен данный оператор **A**. Например, если **A** равняется $\partial/\partial x$, то $\mathbf{A}^2$ равно $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, т. е. равно второй производной от данной функции.

Следует отметить, что существенное значение имеет порядок, в котором применяются два различных оператора. Например, в случае, представленном в уравнении (25), $\mathbf{AB}f(x)$ отличается от $\mathbf{BA}f(x)$, так как последнее выражение равно

$$\mathbf{BA}f(x) = \frac{\partial}{\partial x}[xf(x)] = f(x) + x\frac{\partial f(x)}{\partial x}. \tag{27}$$

Если **A** и **B** таковы, что **AB** равняется **BA**, то говорят, что операторы „коммутативны". В приведенном выше примере операторы не коммутативны. В этом случае разность **AB** — **BA** носит название „коммутатора" операторов **A** и **B**.

Линейные операторы. Оператор называется линейным, если его применение к сумме двух или нескольких функций приводит к сумме результатов, получаемых применением оператора к каждому слагаемому отдельно. Таким образом, для линейного оператора **A**

$$\mathbf{A}[f_1(x) + f_2(x)] = \mathbf{A}f_1(x) + \mathbf{A}f_2(x). \tag{28}$$

Если c — произвольная постоянная, вещественная или комплексная, то

$$\mathbf{A}cf(x) = c\mathbf{A}f(x). \tag{29}$$

Из уравнений (28) и (29) следует, что для линейного оператора имеет место следующее равенство:

$$\mathbf{A}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1\mathbf{A}f_1(x) + c_2\mathbf{A}f_2(x). \tag{30}$$

Если **A** и **B** являются линейными операторами, то легко показать, что линейные функции этих операторов, как, например,

$$\mathbf{S} = c_1\mathbf{A} + c_2\mathbf{B}, \tag{31}$$

или произведения, например,

$$\mathbf{P} = c_3\mathbf{AB}, \tag{32}$$

где c_1, c_2 и c_3 — произвольные постоянные, также представляют собой линейные операторы.

Важное свойство некоторых уравнений, содержащих линейные операторы, заключается в том, что линейные комбинации частных решений уравнения также являются его решениями. Пусть **A** представляет собой линейный оператор, содержащий только те переменные $x_1, x_2, \ldots, x_n$, которые входят в функцию f $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, или сокращенно $f(x)$. Предположим, что имеет место равенство

$$\mathbf{A}f(x) = 0. \tag{33}$$

Если две функции тех же переменных $f_1(x)$ и $f_2(x)$ являются решениями этого уравнения, то

$$\mathbf{A}f_1(x) = 0 \text{ и } \mathbf{A}f_2(x) = 0. \tag{34}$$

На основании уравнения (29) можно написать

$$c_1\mathbf{A}f_1(x) + c_2\mathbf{A}f_2(x) = \mathbf{A}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = 0, \tag{35}$$

и, следовательно, сумма $c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)$, представляющая собой линейную комбинацию частных решений, также является решением уравнения (33). Это общее правило может быть распространено на любое число частных решений первоначального уравнения.

Эрмитовские операторы. Оператор **A** называется эрмитовским, если выполняется следующее соотношение *:

$$\int\ldots\int \bar u_1 \mathbf{A} u_2 dx_1\ldots dx_n=\int\ldots\int u_2 \bar{\mathbf{A}}\, \bar u_1 dx_1\ldots dx_n, \qquad (36)$$

или в сокращенном виде

$$\int \bar u_1 \mathbf{A} u_2 d\tau=\int u_2 \bar{\mathbf{A}} \bar u_1 d\tau, \qquad (36a)$$

где u_1 и u_2 — функции переменных $x_1, \ldots, x_n$, принадлежащие к определенному классу, т. е. удовлетворяющие определенным условиям, сформулированным ниже, а черточка над буквами обозначает комплексно-сопряженную величину **.

* Пределы интегрирования зависят от класса рассматриваемой функции. В квантовой механике особенный интерес представляют такие функции, которые однозначны и непрерывны во всей области изменения независимых переменных, включая и бесконечность. Квадраты абсолютных значений функций, например $|\psi|^2$, должны быть конечными во всей области интегрирования по всем переменным. Если ψ представляет собой такую функцию, и $\bar\psi$ — ее комплексно-сопряженную, то последнее условие требует, чтобы интеграл $\int \psi\bar\psi d\tau$, в котором $d\tau$ — элемент объема пространства конфигураций, имел конечное значение. Функции, удовлетворяющие этим условиям, иногда называют регулярными [7]. Если в уравнения (36) или (36а) входят такие функции, то интегрирование их возможно по всему пространству конфигураций.

Легко показать, что линейные комбинации эрмитовских операторов также являются эрмитовскими. Однако это свойство не обязательно для произведения эрмитовских операторов. Пусть **A** и **B** — эрмитовские операторы, которые можно применять к определенному классу функций, причем функции $\mathbf{A}u_1$ и $\mathbf{B}u_2$, получающиеся в результате их применения также принадлежат к этому классу. Рассматривая **B** как оператор и применяя соотношение (36), получим

$$\int (\overline{\mathbf{A}\bar u_1})\, \mathbf{B} u_2 d\tau=\int u_2 (\overline{\mathbf{B}\mathbf{A}\bar u_1})\, d\tau. \qquad (37)$$

Если теперь **A** рассматривать как оператор, то на основании тех же соображений

$$\int (\overline{\mathbf{B}\bar u_2})\, \mathbf{A} u_1 d\tau=\int u_1 (\overline{\mathbf{A}\mathbf{B}\bar u_2})\, d\tau. \qquad (38)$$

* Для получения правой части уравнения (36) из левой меняют местами функции u_1 и u_2, в результате получают выражение $\bar u_2 \mathbf{A} u_1$, и затем берется комплексно сопряженное значение.

** Если **A** и u вещественны, то $\bar{\mathbf{A}}=\mathbf{A}$ и $\bar u = u$.

Комплексно-сопряженная величина левой части уравнения (37) равна

$$\int (\mathbf{A}u_1)(\overline{\mathbf{B}\bar u_2})\, d\tau=\int (\overline{\mathbf{B}\bar u_2})(\mathbf{A}u_1)\, d\tau, \qquad (39)$$

причем правая часть этого уравнения равняется левой части уравнения (38). Вследствие этого правые части уравнений (37) и (38) являются взаимно-сопряженными комплексными величинами, т. е.

$$\int \bar u_2 (\mathbf{B}\mathbf{A}u_1)\, d\tau=\int u_1 (\overline{\mathbf{A}\mathbf{B}\bar u_2})\, d\tau. \qquad (40)$$

Так как не было сделано никаких допущений относительно операторов **A** и **B**, кроме того, что оба они являются эрмитовскими, то, следовательно,

$$\int \bar u_2 (\mathbf{A}\mathbf{B}u_1)\, d\tau=\int u_1 (\overline{\mathbf{B}\mathbf{A}\bar u_2})\, d\tau. \qquad (41)$$

Если произведение **AB** является эрмитовским оператором, то

$$\int \bar u_2 (\mathbf{A}\mathbf{B}u_1)\, d\tau=\int u_1 (\overline{\mathbf{A}\mathbf{B}\bar u_2})\, d\tau. \qquad (42)$$

Сравнение уравнений (41) и (42) показывает, таким образом, что **AB** может быть эрмитовским оператором только в том случае, если **AB** тождественно **BA**. Иными словами, произведение двух эрмитовских операторов является также эрмитовским оператором только в том случае, если они обладают свойством коммутативности. Частным случаем коммутирующих операторов является случай двух идентичных операторов. Отсюда следует, что если **A** представляет собой эрмитовский оператор, то и **AA**, т. е. $\mathbf{A}^2$, также является эрмитовским.

Собственные функции и собственные значения. Если результат действия оператора **A** на функцию данного класса $f(x)$ равняется этой же функции с некоторым постоянным множителем a, т. е. если

$$\mathbf{A}f(x)=af(x), \qquad (43)$$

то члены класса, подчиняющиеся этому правилу, называются „собственными функциями" оператора **A**. Иногда говорят, что эти собственные функции представляют собой решения уравнения (43). Различные возможные значения a называются „собственными значениями" оператора.

Если ψ и φ являются регулярными функциями (стр. 46) и **A** — эрмитовским оператором, то можно написать

$$\int \bar\varphi \mathbf{A}\psi d\tau=\int \psi (\overline{\mathbf{A}\bar\varphi})\, d\tau. \qquad (44)$$

Если удовлетворяется уравнение (43), т. е. если

$$\mathbf{A}\psi=a\psi, \qquad (45)$$

то a является собственным значением оператора **A**. Уравнение, комплексно-сопряженное с уравнением (45), имеет вид:

$$\bar{\mathbf{A}}\bar{\psi} = \bar{a}\bar{\psi}. \qquad (46)$$

Умножая обе части уравнения (45) на $\bar{\psi}$ и обе части уравнения (46) на ψ и интегрируя каждое из получившихся выражений по всему пространству конфигураций, получим

$$\int \bar{\psi}(\mathbf{A}\psi)\,d\tau = a\int \bar{\psi}\psi d\tau \qquad (47)$$

и

$$\int \psi(\bar{\mathbf{A}}\bar{\psi})\,d\tau = \bar{a}\int \psi\bar{\psi} d\tau. \qquad (48)$$

Если **A** — эрмитовский оператор, то левые части уравнений (47) и (48) должны быть равны, и так как $\psi\bar{\psi} = \bar{\psi}\psi$, то

$$a = \bar{a}. \qquad (49)$$

Это равенство может выполняться только в том случае, если a действительное число. Отсюда следует, что для регулярных функций собственные значения эрмитовских операторов должны быть действительными числами.

ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Формулировка общих принципов квантовой механики. Выведем теперь основное уравнение квантовой механики несколько иным способом, чем выше. А именно, вместо того, чтобы исходить из волнового уравнения, будем основываться на некоторых общих постулатах. Эти постулаты, подобно аксиомам геометрии, не могут быть непосредственно доказаны. Однако, благодаря тому, что многие следствия, вытекающие из них, в частности относящиеся к энергетическим уровням в атомах водорода и гелия, были подтверждены экспериментально, эти постулаты могут быть приняты, и основанное на них уравнение можно применить для изучения систем, состоящих из многих частиц.

Пусть система имеет f степеней свободы и потому описывается при помощи f независимых динамических переменных, например, импульсов $p_1, p_2, \ldots, p_f$, и такого же числа независимых динамически-сопряженных переменных* — пространственных координат — $q_1, q_2, \ldots q_f$. В этом случае могут быть сформулированы три следующие постулата:

I. Любое состояние системы описывается настолько полно, насколько это возможно, регулярной функцией $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_f)$, причем $\psi\bar{\psi}dq_1, \ldots, dq_f$ равняется вероятности того, что переменная q_1

* Динамически-сопряженные переменные связаны друг с другом обобщенными уравнениями движения Гамильтона (см. стр. 115).

имеет значение, лежащее между q_1 и $q_1 + dq_1$, переменная q_2 — между q_2 и $q_2 + dq_2$ и т. д. Так как каждая переменная должна иметь некоторое значение, то полная вероятность должна быть равна единице, так что

$$\int \ldots \int \psi\bar{\psi}\,dq_1 \ldots dq_f = 1 \qquad (50)$$

или

$$\int \psi\bar{\psi} d\tau = 1, \qquad (50a)$$

причем интеграл берется по всем возможным значениям всех координат q.

II. Каждой динамической переменной соответствует линейный эрмитовский оператор, который может быть найден при помощи следующих правил:

а) Если переменная является импульсом ($p_1, p_2, \ldots$), то ее оператор имеет вид:

$$\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial q}.$$

б) Если переменная является пространственной координатой (q_1, q_2, ...), то операция состоит в умножении на q*.

Ниже будет показано, что эти операторы для переменных p и q являются линейными и эрмитовскими.

в) Если имеется любая другая динамическая переменная, например энергия, которая может быть выражена как функция p и q, то для того, чтобы найти ее оператор, следует в алгебраическое выражение для этой переменной подставить операторы для каждого значения p и q, причем порядок множителей должен быть таков, чтобы оператор был эрмитовским.

III. Если известно, что в данном состоянии одна из переменных, например энергия, имеет точно значение a, то функция ψ является собственной функцией соответствующего оператора **A**, собственное значение которого равно a. Таким образом,

$$\mathbf{A}\psi = a\psi. \qquad (51)$$

Такое состояние называется „собственным состоянием" данной переменной**.

Для иллюстрации применения этих постулатов рассмотрим систему, состоящую из частицы, например, электрона с массой m, движу-

* Математически эквивалентным постулатом, который не будет применяться в этой книге, являлась бы замена q оператором $\left(\frac{h}{2\pi i}\right)\frac{\partial}{\partial p}$, а p — оператором умножения.

** Когда состояние „вырождено" (см. сноску на стр. 56), то две или более собственные функции соответствуют одному собственному значению.

щегося в поле, потенциал которого $V(x, y, z)$ является функцией координат. В качестве переменных q возьмем прямоугольные координаты x, y, z, так что состояние частицы описывается функцией $\psi(x, y, z)$. Операторами для координат x, y и z является умножение на x, y и z соответственно. Операторы сопряженных импульсов для трех взаимно перпендикулярных направлений равны

$$p_x = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{и} \quad p_z = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial z}.$$

Функция Гамильтона (H) для системы равняется ее полной энергии, т. е. $T+V$, где T — кинетическая и V — потенциальная энергия. Поскольку T равняется $p^2/2m$ [уравнение (13)], а p является векторной величиной, то функция Гамильтона может быть написана в следующей форме*

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z). \tag{52}$$

Таким образом, соответствующий гамильтоновский оператор $\mathbf{H}$, согласно постулату II, в равен

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right] + V(x, y, z). \tag{53}$$

Если в данном состоянии полная энергия в точности равна E, то, согласно постулату III, ψ является решением уравнения

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \text{ или } \mathbf{H}\psi - E\psi = 0, \tag{54}$$

так что состояния, соответствующие данным значениям энергии, являются собственными состояниями оператора Гамильтона. Ввиду того, что этот оператор, как будет показано ниже (стр. 53), является эрмитовским, то, согласно выводу, полученному на стр. 48, собственные значения энергии должны быть действительными.

Подставляя соотношение (53) в уравнение (54), получим

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z)\right]\psi - E\psi = 0, \tag{55}$$

или

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V\right)\psi - E\psi = 0, \tag{56}$$

откуда

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0. \tag{57}$$

* Если T написать в виде $\frac{1}{2m}\left(\frac{1}{x}p_x^2 x + \frac{1}{y}p_y^2 y + \frac{1}{z}p_z^2 z\right)$, что алгебрачески эквивалентно форме, данной в уравнении (52), то получающийся оператор не будет эрмитовским, так как операторы переменных p_x и x и т. д. не коммутативны.

Это уравнение и является уравнением Шредингера (стр. 43). В данном случае сформулированные выше три постулата (см. стр. 48) приводят к тому же результату, что и предположения, сформулированные на стр. 42. Для многих целей уравнение Шредингера удобно применять в форме уравнения (54), причем оператор $\mathbf{H}$ имеет смысл, указанный в уравнении (53). Его можно записать в более сжатой форме, аналогичной уравнению (56):

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V. \tag{58}$$

Для системы из нескольких частиц оператор Гамильтона обычно пишется в следующем виде:

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_i \frac{1}{m_i}\nabla_i^2 + V, \tag{59}$$

где m_i — масса, ∇_i^2 — оператор Лапласа для i-й частицы, а суммирование производится по всем частицам.

Если ψ — собственная функция оператора Гамильтона для системы двух электронов, то, согласно уравнениям (54) и (59), уравнение Шредингера примет вид:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + (V - E)\psi = 0, \tag{60}$$

или

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0, \tag{61}$$

где

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad \text{и} \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}, \tag{62}$$

причем x_1, y_1 и z_1 обозначают координаты первого электрона, а x_2, y_2 и z_2 — второго. Если пренебречь взаимодействием электронов, то полную энергию E и потенциальную энергию V системы при конечном расстоянии между электронами можно представить в виде суммы $E_1 + E_2$ и $V_1 + V_2$, где каждое из слагаемых относится к изолированному электрону, указанному индексом. При этом уравнение (61) можно переписать в форме:

$$\left[\nabla_1^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_1 - V_1)\psi\right] + \left[\nabla_2^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_2 - V_2)\psi\right] = 0. \tag{63}$$

Если φ_1 и φ_2 являются одноэлектронными собственными функциями, т. е. собственными функциями гамильтоновских операторов каждого электрона в отдельности, то

$$\nabla_1^2\varphi_1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_1 - V_1)\varphi_1 = 0 \tag{64}$$

и

$$\nabla_2^2\varphi_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_2 - V_2)\varphi_2 = 0. \tag{65}$$

При помощи уравнений (63), (64) и (65) легко показать, что

$$\psi = c\varphi_1\varphi_2, \qquad (66)$$

где c — константа. Таким образом, при отсутствии взаимодействия между электронами собственная функция системы пропорциональна произведению одноэлектронных собственных функций. Это правило можно распространить на систему любого числа электронов. Значение постоянной c определяется из условия нормировки, которое будет рассмотрено ниже.

СВОЙСТВА КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ ОПЕРАТОРОВ И ФУНКЦИЙ

Линейные и эрмитовские операторы. Нетрудно показать, что операторы **p** и **q** удовлетворяют уравнениям (28) и (29), из чего следует, что они являются линейными. Суммы и произведения этих операторов также линейны и, следовательно, оператор Гамильтона также является линейным.

Оператор **q** представляет собой простое умножение на переменную q и, таким образом, он является эрмитовским оператором. Оператор **p** также является эрмитовским, что можно показать следующим образом. Предположим, что ψ и φ являются регулярными функциями, и рассмотрим интеграл

$$I = \int \ldots \int \overline{\psi} \mathbf{p}_k \varphi dq_1 \ldots dq_n, \qquad (67)$$

причем интегрирование производится по всем возможным значениям координат q. Подставляя значение оператора $\mathbf{p}_k$ и заменяя $dq_1 \ldots dq_n$ на $d\tau$, получим

$$I = \int \ldots \int \overline{\psi} \frac{h}{8\pi i} \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial q_k} d\tau. \qquad (68)$$

Интегрирование по частям по q_k приводит к выражению

$$I = \int \ldots \int \left(\overline{\psi} \frac{h}{2\pi i} \varphi\right)_{q_k=-\infty}^{q_k=+\infty} d\tau' - \int \ldots \int \varphi \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial\overline{\psi}}{\partial q_k} d\tau, \qquad (69)$$

где $d\tau'$ не содержит dq_k. Так как регулярные функции однозначны и непрерывны во всей области изменения переменных, то интегралы $\int \ldots \int \psi\overline{\psi} d\tau$ и $\int \ldots \int \varphi\overline{\varphi} d\tau$ должны быть конечны (стр. 46). Эти требования могут быть удовлетворены только в том случае, если ψ и φ становятся равными нулю при $q = \pm\infty$. Поэтому, в случае регулярных функций левый интеграл в уравнении (69) равен нулю, и, следовательно, это выражение приводится к виду:

$$I = \int \ldots \int \varphi \left(-\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial\overline{\psi}}{\partial q_k}\right) d\tau. \qquad (70)$$

Оператор $\overline{\mathbf{p}}_k$, комплексно-сопряженный с оператором $\mathbf{p}_k$, равен $-\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_k}$ и, таким образом, уравнение (70) может быть написано в виде

$$I = \int \ldots \int \varphi\overline{\mathbf{p}}_k \overline{\psi} d\tau \text{ или } \int \ldots \int \varphi\overline{\mathbf{p}}_k \overline{\psi} dq_1 \ldots dq_n. \qquad (71)$$

Сравнение уравнений (67) и (71) показывает, что оператор $\mathbf{p}_k$ является эрмитовским. Так как квадрат эрмитовского оператора и сумма двух или большего числа таких операторов являются также эрмитовскими операторами, то оператор Гамильтона, поскольку он содержит сумму членов вида $\mathbf{p}_k^2$ с действительными коэфициентами, также должен быть эрмитовским (см. стр. 46). Ввиду того, что оператор Гамильтона не содержит $i = \sqrt{-1}$, то он тождественен своему комплексно-сопряженному. Поэтому можно написать

$$\int \overline{\varphi} \mathbf{H} \psi d\tau = \int \psi \mathbf{H} \overline{\varphi} d\tau. \qquad (72)$$

и

$$\int \overline{\psi} \mathbf{H} \psi d\tau = \int \psi \mathbf{H} \overline{\psi} d\tau. \qquad (73)$$

Тот факт, что **H** представляет собой эрмитовский оператор, имеет весьма существенное значение, так как, согласно соображениям, высказанным на стр. 48, собственные значения энергии E в уравнении (54) должны быть всегда действительными.

Нормировка и ортогональность. Если две функции $f_1(x)$ и $f_2(x)$ в некотором интервале $a - b$ изменения переменной удовлетворяют уравнению

$$\int_a^b \overline{f_1(x)} f_2(x)\, dx = 0, \qquad (74)$$

то говорят, что эти функции ортогональны в этом интервале. Ряд функций $f_1(x)$, $f_2(x), \ldots, f_i(x)$, в котором любые две функции взаимно ортогональны в интервале $a - b$, называется „ортогональной системой функций".

Если для произвольной функции $f_i(x)$ выполняется условие

$$\int_a^b \overline{f_i(x)} f_i(x)\, dx = 1, \qquad (75)$$

то функцию называют нормированной. Если выполняются оба условия (74) и (75), то функции являются нормированными и взаимно ортогональными в интервале $a - b$. В квантовой механике, для которой регулярные функции представляют особый интерес, этот интервал

распространяется на все пространство конфигураций, так что условие нормировки часто пишут в виде:

$$\int \bar{\phi}_i \phi_i d\tau = 1, \qquad (76)$$

а условие ортогональности — в виде:

$$\int \bar{\phi}_i \phi_j d\tau = 0. \qquad (77)$$

Важное свойство нормированных ортогональных функций заключается в том, что любая произвольная регулярная функция может быть разложена в ряд по ортогональным функциям. Например, если $f(x)$ — произвольная функция, которая в данном интервале $a - b$ может быть разложена в ряд по ортогональным функциям, то

$$f(x) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \ldots + c_i\varphi_i + \ldots, \qquad (78)$$

где коэфициенты $c_1, c_2, \ldots, c_i \ldots$ — постоянные, а $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \ldots \varphi_i \ldots$ — взаимно ортогональные функции переменной x. Умножая обе части уравнения (78) на $\bar{\varphi}_i$ и интегрируя в интервале $a - b$, получим выражение

$$\int_a^b \bar{\varphi}_i f(x)\,dx = c_1 \int_a^b \bar{\varphi}_i \varphi_1 dx + c_2 \int_a^b \bar{\varphi}_i \varphi_2 dx + \ldots + c_i \int_a^b \bar{\varphi}_i \varphi_i dx + \ldots \qquad (79)$$

Так как функции φ ортогональны, то все интегралы исчезают, за исключением интеграла, содержащего φ_i. Если функции нормированы, то этот интеграл равен единице и, таким образом, получаем

$$c_i = \int_a^b \bar{\varphi}_i f(x)\,dx. \qquad (80)$$

Таким способом могут быть определены все коэфициенты $c_1, c_2, \ldots, c_i, \ldots$ если ряд (78) сходится.

Этот результат удобно выразить в другой форме. Если нормированные ортогональные функции $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_i, \ldots$ представляют собой собственные функции какого-либо оператора, применяемого в квантовой механике, то собственная функция любого состояния Ψ может быть разложена в ряд по функциям ψ, т. е. может быть представлена в форме, аналогичной уравнению (78).

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i, \qquad (81)$$

где согласно уравнению (80),

$$c_i = \int \bar{\psi}_i \Psi d\tau. \qquad (82)$$

В общем случае $d\tau$ является элементом объема пространства конфигураций, и интегрирование производится по всему этому пространству.

Если Ψ — собственная функция, которая может быть разложена в ряд по нормированным ортогональным функциям и $\bar{\Psi}$ — комплексно-сопряженная с ней функция, то

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots \qquad (83)$$

и

$$\bar{\Psi} = \bar{c}_1\bar{\psi}_1 + \bar{c}_2\bar{\psi}_2 + \ldots. \qquad (84)$$

Если Ψ нормирована, то

$$\int \Psi\bar{\Psi} d\tau = \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots)(\bar{c}_1\bar{\psi}_1 + \bar{c}_2\bar{\psi}_2 + \ldots)\,d\tau = 1. \qquad (85)$$

Если $i \neq j$, то вследствие ортогональности все интегралы типа $\int \psi_i \bar{\psi}_j d\tau$ обращаются в нуль, если же $i = j$, то они равны единице, так как функции нормированы. Из этого следует, что

$$c_1\bar{c}_1 + c_2\bar{c}_2 + \ldots + c_i\bar{c}_i + \ldots = 1, \qquad (86)$$

т. е.

$$\sum_i c_i \bar{c}_i = 1. \qquad (86a)$$

Этот результат можно рассматривать как условие нормировки собственной функции Ψ.

Можно доказать, что собственные функции любого эрмитовского оператора являются ортогональными во всем интервале изменения переменных, т. е. во всем пространстве конфигураций. Пусть ψ_1 и ψ_2 — собственные функции оператора $\mathbf{A}$, a_1 и a_2 — соответствующие собственные значения; тогда

$$\mathbf{A}\psi_1 = a_1\psi_1 \qquad (87)$$

и

$$\mathbf{A}\psi_2 = a_2\psi_2. \qquad (87a)$$

Умножая обе части уравнения (87) на $\bar{\psi}_2$ и затем интегрируя по всему пространству конфигураций, получим

$$\int \bar{\psi}_2 \mathbf{A}\psi_1 d\tau = a_1 \int \bar{\psi}_2 \psi_1 d\tau. \qquad (88)$$

Так как $\mathbf{A}$ является эрмитовским оператором, то

$$\int \bar{\psi}_2 \mathbf{A}\psi_1 d\tau = \int \psi_1 \bar{\mathbf{A}}\bar{\psi}_2 d\tau = a_1 \int \bar{\psi}_2 \psi_1 d\tau. \qquad (89)$$

Умножая на ψ_1 обе части уравнения, комплексно сопряженного с уравнением (87а), интегрируя его по всему пространству и принимая во внимание, что оператор **A** является эрмитовским, найдем

$$\int \overline{\psi}_2 \mathbf{A} \psi_1 d\tau = \overline{a}_2 \int \psi_1 \overline{\psi}_2 d\tau. \tag{90}$$

Как было показано выше, собственные значения эрмитовского оператора действительны, т. е. $\overline{a}_2 = a_2$, и поэтому уравнение (90) может быть переписано следующим образом:

$$\int \overline{\psi}_2 \mathbf{A} \psi_1 d\tau = a_2 \int \psi_1 \overline{\psi}_2 d\tau. \tag{91}$$

Сравнивая уравнения (89) и (91), находим

$$a_1 \int \overline{\psi}_2 \psi_1 d\tau = a_2 \int \psi_1 \overline{\psi}_2 d\tau. \tag{92}$$

Если $a_1 \neq a_2$, то

$$\int \overline{\psi}_2 \psi_1 d\tau = 0. \tag{93}$$

Следовательно, собственные функции, соответствующие различным собственным значениям данного эрмитовского оператора, являются ортогональными. Это, конечно, остается справедливым и для гамильтоновского оператора. Благодаря этому собственные функции ψ, являющиеся решениями уравнения Шредингера $\mathbf{H}\psi = E\psi$, образуют ортогональный ряд функций.

Если две или большее число независимых собственных функций соответствуют одному и тому же собственному значению, т. е. если состояние „вырождено"*, то определение ортогональности следует несколько изменить. Собственные функции, соответствующие данному собственному значению, должны быть ортогональны по отношению к функциям, соответствующим другому собственному значению. Однако функции, принадлежащие к одному собственному значению, не обязательно должны быть взаимно ортогональными. Тем не менее, если необходимо, их легко сделать ортогональными. Пусть две вырожденных нормированных собственных функции ψ_1 и ψ_2 линейного оператора **A** соответствуют одному и тому же собственному значению a; тогда

$$\mathbf{A}\psi_1 = a\psi_1 \text{ и } \mathbf{A}\psi_2 = a\psi_2, \tag{94}$$

* Энергетический уровень или состояние называют „n-кратно" вырожденным, если имеется n линейно независимых собственных функций, которые представляют собой решения уравнения Шредингера с одним и тем же собственным значением (см. стр. 49).

где ψ_1 и ψ_2 не являются ортогональными. Рассмотрим функцию $\psi_2' = \psi_2 - b\psi_1$. Легко показать, что ψ_2' также является решением уравнения (94). Для того, чтобы ψ_1 и ψ_2' были взаимно ортогональны, необходимо, чтобы

$$\int \overline{\psi}_1 \psi_2' d\tau = \int \overline{\psi}_1 (\psi_2 - b\psi_1) d\tau = \int \overline{\psi}_1 \psi_2 d\tau - b \int \overline{\psi}_1 \psi_1 d\tau = 0. \tag{95}$$

Так как ψ_1 нормирована, то $\int \overline{\psi}_1 \psi_1 d\tau$ равен единице, и, следовательно, условие ортогональности приводится к виду

$$b = \int \overline{\psi}_1 \psi_2 d\tau. \tag{95a}$$

Таким образом, хотя функции ψ_1 и ψ_2 не ортогональны, тем не менее всегда возможно найти такую их линейную комбинацию, которая удовлетворяла бы условию ортогональности.

Матрицы. Разложение в ряд по собственным функциям согласно уравнению (81) имеет важное применение в случае, когда разлагаемая функция ψ представляет собой результат действия некоторого оператора на собственную функцию φ_j другого оператора,

$$\psi = \mathbf{A}\varphi_j, \tag{96}$$

где, согласно уравнению (81),

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i. \tag{97}$$

В этом частном случае коэфициент c_i, который, согласно уравнению (82), равен $\int \overline{\varphi}_i \psi d\tau$, по уравнению (96) может быть представлен в виде $\int \overline{\varphi}_i \mathbf{A} \varphi_j d\tau$. Эта величина обычно обозначается символом A_{ij}, причем применяется та же буква, что и для обозначения оператора. Таким образом,

$$c_i = \int \overline{\varphi}_i \mathbf{A} \varphi_j d\tau \equiv A_{ij}, \tag{98}$$

откуда

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i = \sum_i A_{ij} \varphi_i = A_{1j}\varphi_1 + A_{2j}\varphi_2 + \ldots + A_{nj}\varphi_n. \tag{99}$$

Система чисел A_{ij}, которая получается при разложении всех функций согласно уравнению (99), называется „матрицей" оператора **A**. Обычно

матрицы записываются в виде таблиц*, подобных приводимой ниже:

$$\begin{matrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \dots & A_{2n} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \dots & A_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{n1} & A_{n2} & A_{n3} & \dots & A_{nn} \end{matrix}$$

Каждое число A_{ij} называется „матричным компонентом" или „матричным элементом" оператора **A**, соответствующим собственным функциям φ_i и φ_j. Если $i=j$, матричные элементы называются „диагональными", например A_{11}, A_{22} и т. д. Если оператор **A** — эрмитовский, то

$$A_{ij}=\int\bar{\varphi}_i\mathbf{A}\varphi_j d\tau=\int\varphi_j\bar{\mathbf{A}}\bar{\varphi}_i d\tau=\bar{A}_{ji}. \qquad (100)$$

Поэтому компоненты эрмитовской матрицы, симметричные относительно диагонали, являются комплексно-сопряженными величинами. Если собственные функции φ_i и φ_j вещественны и оператор не содержит $i=\sqrt{-1}$, как, например, в случае гамильтоновского оператора, в котором можно пренебречь членами, выражающими магнитное взаимодействие, то $\bar{A}_{ji}=A_{ji}$ так, что в этом частном случае $A_{ij}=A_{ji}$.

МОМЕНТ ИМПУЛЬСА И ОПЕРАТОРЫ СПИНА

Момент импульса. Операторы, связанные с моментами импульса, играют важную роль в квантовой механике. Хотя их свойства разбираются ниже в общей форме, получаемые выводы будут применяться только к моментам спина.

Момент импульса частицы (момент количества движения) $\vec{M}$ определяется как векторное произведение радиуса-вектора $\vec{r}$, проведенного от начала координат к частице, на импульс частицы $\vec{p}$:

$$\vec{M}=[\vec{r}\vec{p}] \quad \text{или} \quad \vec{M}=[m\vec{r}\vec{v}],$$

где m — масса частицы, а $\vec{v}$ — ее скорость. Можно показать, что три проекции момента импульса на оси координат M_x, M_y и M_z определяются следующим образом:

$$M_x=yp_z-zp_y \qquad (101)$$

$$M_y=zp_x-xp_z \qquad (102)$$

$$M_z=xp_y-yp_x, \qquad (103)$$

* Таблицу, представляющую матрицу, не следует смешивать с детерминантом.

где x, y и z — координаты, а p_x, p_y и p_z — проекции импульса на эти координаты. Заменяя координаты и импульсы в уравнениях (101), (102) и (103) соответствующими квантово-механическими операторами (стр. 49) и выбирая в соответствии с постулатом IIб (стр. 49) порядок множителей таким образом, чтобы в результате получился эрмитовский оператор, можно показать, что операторы для момента импульса должны иметь следующий вид:

$$\mathbf{M}_x=\frac{h}{2\pi i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right), \qquad (104)$$

$$\mathbf{M}_y=\frac{h}{2\pi i}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right), \qquad (105)$$

$$\mathbf{M}_z=\frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right). \qquad (106)$$

Эти операторы не коммутируют, в чем легко убедиться, если при помощи уравнений (104), (105) и (106) составить коммутаторы:

$$\mathbf{M}_x\mathbf{M}_y-\mathbf{M}_y\mathbf{M}_x=\frac{ih}{2\pi}\mathbf{M}_z \qquad (107)$$

$$\mathbf{M}_y\mathbf{M}_z-\mathbf{M}_z\mathbf{M}_y=\frac{ih}{2\pi}\mathbf{M}_x, \qquad (108)$$

$$\mathbf{M}_z\mathbf{M}_x-\mathbf{M}_x\mathbf{M}_z=\frac{ih}{2\pi}\mathbf{M}_y. \qquad (109)$$

Полный момент импульса M выражается через свои проекции следующим образом:

$$M^2=M_x^2+M_y^2+M_z^2 \qquad (110)$$

или в операторной форме:

$$\mathbf{M}^2=\mathbf{M}_x^2+\mathbf{M}_y^2+\mathbf{M}_z^2. \qquad (111)$$

Произведение операторов $\mathbf{M}_x-i\mathbf{M}_y$ и $\mathbf{M}_x+i\mathbf{M}_y$ можно представить в виде:

$$(\mathbf{M}_x-i\mathbf{M}_y)(\mathbf{M}_x+i\mathbf{M}_y)=\mathbf{M}_x^2+i(\mathbf{M}_x\mathbf{M}_y-\mathbf{M}_y\mathbf{M}_x)+\mathbf{M}_y^2. \qquad (112)$$

Из уравнений (107), (111) и (112) следует

$$\mathbf{M}^2=(\mathbf{M}_x-i\mathbf{M}_y)(\mathbf{M}_x+i\mathbf{M}_y)+\frac{h}{2\pi}\mathbf{M}_z+\mathbf{M}_z^2. \qquad (113)$$

При помощи того же метода, который был применен при исследовании природы операторов **p** и **q**, можно показать, что $\mathbf{M}_x$, $\mathbf{M}_y$ и $\mathbf{M}_z$ представляют собой линейные эрмитовские операторы.

Спин электрона. Для объяснения тонкой структуры атомных спектров Уленбек и Гаудсмит [8] предположили, что электрон обладает механическим моментом, который обусловлен его вращением вокруг собственной оси. Этот механический момент называют спиновым, а само явление получило название спина электрона. Чтобы удовлетворить

экспериментальным данным, необходимо постулировать, что квадрат механического момента спина, выраженный в обычной форме для момента импульса

$$M^2 = l(l+1)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2,$$

равен $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\cdot(h/2\pi)^2$ и, следовательно, проекция спинового момента на любую данную ось может иметь только два значения:

$$+\frac{1}{2}\cdot\frac{h}{2\pi} \quad \text{или} \quad -\frac{1}{2}\cdot\frac{h}{2\pi}.$$

Так как квантовые числа электрона обычно выражаются в единицах $\frac{h}{2\pi}$, то так называемые „спиновые квантовые числа" электрона могут равняться только $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

Операторы спина. Основываясь на аналогии между спиновым моментом и моментом импульса, рассмотренным выше, Паули ввел операторы спина $\mathbf{S}_x$, $\mathbf{S}_y$ и $\mathbf{S}_z$, соответствующие трем проекциям спинового момента S_x, S_y и S_z на оси x, y и z. Полный спиновой момент выражается через его проекции обычной формулой

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2.$$

Аналогичным образом выражается и соответствующий оператор

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_x^2 + \mathbf{S}_y^2 + \mathbf{S}_z^2. \quad (114)$$

В данный момент времени точно можно определить только одну из трех проекций спинового момента, за которую условились принимать проекцию на ось z. Эта проекция спинового момента может иметь только два значения $+h/4\pi$ и $-h/4\pi$.

Пусть α и β являются собственными спиновыми функциями оператора $\mathbf{S}_z$ и пусть соответствующие им квантовые числа спина равны $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Согласно сформулированным ранее постулатам соответствующие собственные значения должны быть равны $+\frac{1}{2}h/2\pi$ и $-\frac{1}{2}h/2\pi$. Отсюда следует, что

$$\mathbf{S}_z\alpha = +\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)\alpha, \quad (115)$$

$$\mathbf{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)\beta. \quad (116)$$

Так как квадрат полного спинового момента, как уже было показано, равен

$$S^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2, \quad (117)$$

о

$$\mathbf{S}^2\alpha = \frac{3}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\alpha \quad \text{и} \quad \mathbf{S}^2\beta = \frac{3}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\beta. \quad (118)$$

Рассмотрим оператор $\mathbf{S}_z(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)$, действующий на собственную пиновую функцию α. После перемножения получим

$$\mathbf{S}_z(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha = (\mathbf{S}_z\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_z\mathbf{S}_y)\alpha. \quad (119)$$

Если считать, что правила коммутативности, выведенные для операторов моментов импульса, могут быть применены к спиновому моменту, то по аналогии с уравнениями (107), (108) и (109) можно написать

$$\mathbf{S}_x\mathbf{S}_y - \mathbf{S}_y\mathbf{S}_x = \frac{ih}{2\pi}\mathbf{S}_z, \quad (120а)$$

$$\mathbf{S}_y\mathbf{S}_z - \mathbf{S}_z\mathbf{S}_y = \frac{ih}{2\pi}\mathbf{S}_x, \quad (120б)$$

$$\mathbf{S}_z\mathbf{S}_x - \mathbf{S}_x\mathbf{S}_z = \frac{ih}{2\pi}\mathbf{S}_y. \quad (120в)$$

Подставляя значения $\mathbf{S}_z\mathbf{S}_x$ и $\mathbf{S}_z\mathbf{S}_y$ из уравнений (120в) и (120б) в уравнение (119), легко найти

$$\mathbf{S}_z(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha = \left(\frac{ih}{2\pi}\mathbf{S}_y + \mathbf{S}_x\mathbf{S}_z - \frac{h}{2\pi}\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y\mathbf{S}_z\right)\alpha = \quad (121)$$

$$= (\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\mathbf{S}_z\alpha - \frac{h}{2\pi}(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha. \quad (122)$$

Если, согласно уравнению (115), $\mathbf{S}_z\alpha$ заменить на $(h/4\pi)\alpha$, то

$$\mathbf{S}_z(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha = \frac{h}{4\pi}(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha - \frac{h}{2\pi}(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha, \quad (123)$$

откуда

$$\mathbf{S}_z[(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha] = -\frac{h}{4\pi}[(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha]. \quad (124)$$

Из этих уравнений видно, что $[(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha]$ представляет собой собственную функцию оператора $\mathbf{S}_z$; сравнивая уравнения (124) и (116), легко найти, что

$$(\mathbf{S}_x - i\mathbf{S}_y)\alpha = c\beta, \quad (125)$$

где c — константа, значение которой теперь надо определить. Если собственные спиновые функции α и β нормированы, т. е. если

$$\int \alpha\bar{\alpha}\,d\omega = 1 \quad \text{и} \quad \int \beta\bar{\beta}\,d\omega = 1, \quad (126)$$

то

$$\int (c\beta)(\overline{c\beta})\,d\omega = c\bar{c}, \quad (127)$$

причем интегрирование производится по спиновым координатам ω.

Согласно уравнению (125), функция $c\beta$ равна $(S_x - iS_y)\alpha$, а комплексно-сопряженная с ней функция $\bar{c}\bar{\beta}$ равна $(\bar{S}_x + i\bar{S}_y)\bar{\alpha}$ или $(\bar{S}_x\bar{\alpha} + i\bar{S}_y\alpha)$. Следовательно, согласно уравнению (127),

$$c\bar{c} = \int (S_x - iS_y)\,\alpha\,(\bar{S}_x\bar{\alpha})\,d\omega + \int (S_x - iS_y)\,\alpha i\,(\bar{S}_y\bar{\alpha})\,d\omega. \tag{128}$$

Здесь $\bar{S}_x$ и $\bar{S}_y$ в первом и втором интегралах соответственно можно рассматривать как операторы. Так как они по аналогии с M_x и M_y являются эрмитовскими, то

$$c\bar{c} = \int \bar{\alpha} S_x (S_x - iS_y)\,\alpha\,d\omega + \int \bar{\alpha}\, iS_y(S_x - iS_y)\,\alpha\,d\omega = \tag{129}$$

$$= \int \bar{\alpha}\,(S_x + iS_y)(S_x - iS_y)\,\alpha\,d\omega = \tag{130}$$

$$= \int \bar{\alpha}\,(S_x^2 + S_y^2 - iS_xS_y + iS_yS_x)\,\alpha\,d\omega. \tag{131}$$

Согласно уравнению (114),

$$S_x^2 + S_y^2 = S^2 - S_z^2,$$

а из уравнения (120а) следует, что

$$-iS_xS_y + iS_yS_x = \frac{h}{2\pi}S_z;$$

таким образом, уравнение (131) принимает вид:

$$c\bar{c} = \int \bar{\alpha}\left(S^2 - S_z^2 + \frac{h}{2\pi}S_z\right)\alpha\,d\omega. \tag{132}$$

Согласно уравнению (118),

$$S^2\alpha = \frac{3}{4}(h/2\pi)^2\alpha,$$

а согласно уравнеиию (115),

$$S_z^2\alpha = \frac{1}{4}(h/2\pi)^2\alpha \quad \text{и} \quad S_z\alpha = \frac{1}{2}(h/2\pi)\alpha;$$

таким образом, уравнение (132) приводится к выражению

$$c\bar{c} = \int \bar{\alpha}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\left(\frac{3}{4} - \frac{1}{4} + \frac{1}{2}\right)\alpha\,d\omega = \tag{133}$$

$$= \int \bar{\alpha}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\alpha\,d\omega = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\int \bar{\alpha}\alpha\,d\omega. \tag{134}$$

Если собственные функции спина нормированы, то, согласно уравнению (126), $\int \bar{\alpha}\alpha\,d\omega$ равен единице и, следовательно,

$$c\bar{c} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2, \tag{135}$$

откуда

$$c = \bar{c} = \frac{h}{2\pi}.\,* \tag{136}$$

Таким образом, уравнение (125) может быть написано в виде

$$(S_x - iS_y)\,\alpha = \left(\frac{h}{2\pi}\right)\beta. \tag{137}$$

При помощи точно таких же соображений можно показать, что

$$(S_x - iS_y)\,\beta = 0, \tag{138}$$

$$(S_x + iS_y)\,\alpha = 0 \tag{139}$$

и

$$(S_x + iS_y)\,\beta = \left(\frac{h}{2\pi}\right)\alpha. \tag{140}$$

Почленно складывая и вычитая четыре уравнения (137—140), нетрудно найти, что

$$S_x\alpha = \left(\frac{h}{4\pi}\right)\beta, \quad S_x\beta = \left(\frac{h}{4\pi}\right)\alpha \tag{141}$$

и

$$S_y\alpha = \left(\frac{ih}{4\pi}\right)\beta, \quad S_y\beta = -\left(\frac{ih}{4\pi}\right)\alpha. \tag{142}$$

Уравнение для операторов спина, соответствующее уравнению (113), имеет вид

$$S^2 = (S_x - iS_y)(S_x + iS_y) + \frac{h}{2\pi}S_z + S_z^2. \tag{143}$$

Так как результаты действия операторов $(S_x + iS_y)$ и $(S_x - iS_y)$ на функции спина α и β известны из уравнений (137), (138), (139) и (140), то сравнительно просто определить, является ли данный частный вид спиновой функции собственной функцией обоих операторов S^2 и S_z. Значение этого обстоятельства будет ясно из дальнейшего.

Так как операторы спина, подобно операторам для момента импульсов, линейны, а также являются эрмитовскими, то для системы, состоящей из нескольких электронов, общая спиновая функция которых равняется произведению спиновых функций различных электронов, имеет место следующее равенство:

---

* Другое решение может быть представлено равенством $c = \bar{c} = -\frac{h}{2\pi}$. Этот выбор хотя и не является принятым, но приводит к эквивалентным результатам.

$$S_x\varphi=(S_{x_1}+S_{x_2}+S_{x_3}+\ldots)\varphi=S_{x_1}\varphi+S_{x_2}\varphi+S_{x_3}\varphi+\ldots,^* \quad (144)$$

где S_{x_1}, S_{x_2}, S_{x_3} и т. д. — операторы, соответствующие x-ой проекции спинового момента соответственно для 1-го, 2-го, 3-го и т. д. электронов. Подобное же равенство можно написать для любой комбинации операторов проекций спинового момента, например,

$$(S_x+iS_y)\varphi=[(S_{x_1}+iS_{y_1})+(S_{x_2}+iS_{y_2})+(S_{x_3}+iS_{y_3})+\ldots]\varphi=$$
$$=(S_{x_1}+iS_{y_1})\varphi+(S_{x_2}+iS_{y_2})\varphi+(S_{x_3}+iS_{y_3})\varphi+\ldots \quad (145)$$

Результат действия такого спинового оператора на полную спиновую функцию системы нескольких электронов равняется, таким образом, сумме значений, получающихся при действии на эту функцию соответствующего оператора каждого электрона, входящего в систему.

СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ

Полные собственные функции системы двух электронов. Полная собственная функция электрона должна учитывать его спин. С достаточной степенью точности ее можно представить в виде произведения собственной функции обычных координат, которую иногда называют орбитальной функцией, или орбитой, и собственной функции спина. Орбитальная функция является собственной функцией оператора Гамильтона (оператора энергии). Последний мало зависит от магнитного взаимодействия между спиновым магнитным моментом и орбитальным магнитным моментом, и этим оправдывается представление полной собственной функции в виде произведения двух множителей. Так как собственной функции координат a, зависящей только от квантовых чисел n, l и m**, соответствуют две возможных собственных спиновых функции α и β, то полной функцией может являться либо $a\alpha$, либо $a\beta$.

Рассмотрим систему двух электронов 1 и 2, для которых имеются только две орбитальные функции a и b. Возможные одноэлектронные собственные функции имеют вид: $a\alpha$, $a\beta$, $b\alpha$, $b\beta$; если взаимодействие между электронами отсутствует, то полной собственной функцией системы может служить каждое из произведений $(a\alpha)(b\alpha)$, $(a\alpha)(b\beta)$, $(a\beta)(b\alpha)$ и $(a\beta)(b\beta)$ (см. стр. 52). При этом пока не уточняется, который электрон, 1 или 2, занимает ту или другую орбиту. Что касается произведений типа $(a\alpha)\cdot(a\beta)$ и $(b\alpha)\cdot(b\beta)$, то ими можно пре-

* Употребление символа S_x или S_y без других индексов означает, что оператор применяется ко всем электронам системы независимо от того, состоит ли она из одного или многих электронов. Символы S_{x_1}, S_{x_2}, S_{y_1}, S_{y_2} и т. д. означают, что данный оператор относится только к электронам 1, 2 и т. д.

** Здесь n означает главное, l — азимутальное и m — магнитное квантовые числа.

небречь, так как они соответствуют полярным состояниям, в которых оба электрона занимают одну и ту же орбиту, а именно: орбиту a в первом случае, и b — во втором*. Если электрон 1 занимает орбиту a, а электрон 2 — орбиту b, то, например, первая из вышеприведенных собственных функций записывается в виде $(a\alpha)_1(b\alpha)_2$. Равновероятным является состояние, при котором электроны поменялись местами. Следовательно, собственная функция $(a\alpha)_2(b\alpha)_1$ столь же вероятна, как и указанная выше. Любая линейная комбинация собственных функций, соответствующих одному и тому же собственному значению, является решением волнового уравнения. Такими решениями являются следующие:

$$\Psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}[(a\alpha)_1(b\alpha)_2+(a\alpha)_2(b\alpha)_1] \quad (146а)$$

$$\Psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}[(a\alpha)_1(b\alpha)_2-(a\alpha)_2(b\alpha)_1], \quad (146б)$$

где множитель $1/\sqrt{2}$ введен для приближенной нормировки полной собственной функции, причем собственные орбитальные и спиновые функции предполагаются нормированными. Кроме двух приведенных выше собственных функций можно составить еще шесть других, которые также являются решениями вследствие того, что ни один из электронов не обладает каким-либо преимуществом перед другими. Такими функциями являются следующие:

$$\Psi_3=\frac{1}{\sqrt{2}}[(a\alpha)_1(b\beta)_2+(a\alpha)_2(b\beta)_1], \quad (147а)$$

$$\Psi_4=\frac{1}{\sqrt{2}}[(a\alpha)_1(b\beta)_2-(a\alpha)_2(b\beta)_1], \quad (147б)$$

$$\Psi_5=\frac{1}{\sqrt{2}}[(a\beta)_1(b\alpha)_2+(a\beta)_2(b\alpha)_1], \quad (147в)$$

$$\Psi_6=\frac{1}{\sqrt{2}}[(a\beta)_1(b\alpha)_2-(a\beta)_2(b\alpha)_1], \quad (147г)$$

$$\Psi_7=\frac{1}{\sqrt{2}}[(a\beta)_1(b\beta)_2+(a\beta)_2(b\beta)_1], \quad (147д)$$

$$\Psi_8=\frac{1}{\sqrt{2}}[(a\beta)_1(b\beta)_2-(a\beta)_2(b\beta)_1]. \quad (147е)$$

Принцип Паули. При рассмотрении полученного результата возникает вопрос, какие из приведенных выше восьми функций возможны в действительности. Ответ на этот вопрос дает эмпирический принцип, который впервые высказал Паули [9]. На языке квантовой механики этот принцип гласит, что *каждая собственная функция*

* Пренебрежение полярными состояниями соответствует приближенному методу Гейтлера и Лондона [W. Heitler, F. London, Z. Physik, 44, 455 (1927)], развитому Слэтером [J. C. Slater, Phys. Rev., 37, 481 (1931)] и Паулингом [L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931)].

*для системы двух или большего числа электронов должна быть антисимметричной по отношению к каждой паре электронов**. Иными словами, обмен координат любых двух электронов приводит к изменению знака собственной функции на обратный.

Применение этого правила к собственным функциям системы двух электронов показывает, что дозволенными решениями являются только функции Ψ_2, Ψ_4, Ψ_6 и Ψ_8. Однако, если две орбиты, доступные двум электронам, тождественны, т. е. если оба электрона имеют одинаковые квантовые числа n, l и m, то при замене функции b на a функции Ψ_2 и Ψ_8 обращаются в нуль. Таким образом, собственными функциями, удовлетворяющими принципу Паули, остаются только Ψ_4 и Ψ_6. В обоих этих случаях два электрона имеют противоположные спины.

Этот результат выражает принцип Паули в его первоначальной форме, а именно: в электронной системе не может быть двух электронов, которые имели бы одинаковыми все четыре квантовых числа. Если n, l и m одинаковы, то спиновые квантовые числа этих электронов должны быть соответственно $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Антисимметричные собственные функции для многоэлектронных систем. Рассмотренный метод нахождения собственных функций двухэлектронной системы [10] был распространен Слэтером [11] на более сложные системы. Если вновь допустить отсутствие взаимодействия между электронами, что соответствует „приближению нулевого порядка“, то каждую из возможных собственных функций системы можно представить в виде произведения одноэлектронных собственных функций. Например, для n-электронной системы можно написать

$$\Psi = (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 \ldots (n\alpha)_n, \tag{148}$$

где a, b, $c, \ldots, n$ представляют собой n соответствующих орбитальных функций, α и β — собственные спиновые функции, а индексы указывают номер электрона, находящегося на данной орбите. Равносильное решение можно получить, если поменять координаты любой пары электронов, например 2-го и 4-го. Тогда электрон 2 займет орбиту d, а электрон 4 — орбиту b, так что

$$\Psi = (a\alpha)_1 (b\alpha)_4 (c\beta)_3 (d\beta)_2 \ldots (n\alpha)_n. \tag{149}$$

Таким образом, можно написать общее выражение

$$\Psi = \mathbf{P}(a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 \ldots (n\alpha)_n, \tag{150}$$

где **P** является оператором перестановки, представляющим собой операцию взаимного обмена координат, т. е. орбит, занимаемых любой парой электронов*. Однако получающиеся таким образом собственные функции не антисимметричны, как этого требует принцип Паули. Этому принципу можно удовлетворить, если в качестве искомой функции принять линейную комбинацию следующего вида:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum \pm \mathbf{P}(a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 \ldots (n\alpha)_n, \tag{151}$$

где множитель $1/\sqrt{n!}$ введен для приближенной нормировки**. Знак $+$ или $-$ ставится перед каждым членом суммы, смотря по тому, получается ли некоторое расположение индексов из расположения в порядке возрастающих номеров путем четного $(+)$ или нечетного $(-)$ числа транспозиций***.

Очевидно, любая транспозиция не изменяет абсолютной величины собственной функции (151), но изменяет только ее знак, как этого и требует принцип Паули. Подобная волновая функция нулевого приближения для многоэлектронной системы носит название „антисимметричной собственной функции“.

Сумма, входящая в уравнение (151), может быть представлена в виде определителя

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} (a\alpha)_1 & (b\alpha)_1 & (c\beta)_1 & \ldots & (n\alpha)_1 \\ (a\alpha)_2 & (b\alpha)_2 & (c\beta)_2 & \ldots & (n\alpha)_2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ (a\alpha)_n & (b\alpha)_n & (c\beta)_n & \ldots & (n\alpha)_n \end{vmatrix}, \tag{152}$$

диагональный член которого соответствует функции (148). Для удобства функция Ψ может быть выражена сокращенно в символическом виде [12]:

$$\Psi = \begin{pmatrix} a\, b\, c\, d \ldots n \\ \alpha\, \alpha\, \beta\, \beta \ldots \alpha \end{pmatrix}; \tag{153}$$

под этим подразумевается определитель, содержащий в третьем и в четвертом столбцах функцию β, а в первом, во втором, в n-м и некоторых других столбцах — функцию α.

Следует отметить, что собственная функция, выражаемая уравнениями (151), (152) и (153), соответствует порядку расположения спинов, принятому в уравнении (148). Так как каждый из n электронов может иметь собственную спиновую функцию α или β, то,

* Принцип Паули применим к системе любых одинаковых элементарных материальных частиц, но он не применим к фотонам, так как для них собственные функции симметричны.

* Функция (150) означает функцию, образующуюся из функции (148) при одной из $n!$ возможных перестановок индексов 1, 2, 3, ..., n. (*Прим. ред.*)

** В уравнении (151) сумма берется по всем $n!$ перестановкам электронов. (*Прим. ред.*)

*** Транспозиция — перестановка только двух элементов. (*Прим. ред.*)

5*

очевидно, имеется 2^n способов размещения α и β между n электронами. В этом случае имеется 2^n определителей, подобных приведенному выше, каждый их которых представляет собой приближенную собственную функцию системы n электронов.

Собственные функции связи*. Огромное большинство химических соединений, за исключением веществ, содержащих нечетное число электронов, и некоторых других, непарамагнитны и имеют сингулетные основные состояния. Отсюда, очевидно, следует, что, как правило, в устойчивых молекулах спины электронов спарены таким образом, что результирующий спин молекулы равен нулю. Таким образом, два электрона, образующие химическую связь, имеют противоположные спины. Ниже будут рассмотрены системы, в которых все спины электронов спарены, а число связей максимально. Такие системы, повидимому, являются наиболее устойчивыми в химическом отношении.

Предположим, например, что имеются четыре электрона и четыре атомных орбиты a, b, c и d. Для образования двух связей необходимо наличие двух положительных и двух отрицательных спинов, т. е. двух α и двух β спиновых собственных функций. При этом возможны шесть различных распределений спинов по атомным орбитам:

	a	b	c	d
Ψ_{I}	α	β	α	β
Ψ_{II}	α	α	β	β
Ψ_{III}	α	β	β	α
Ψ_{IV}	β	α	α	β
Ψ_{V}	β	α	β	α
Ψ_{VI}	β	β	α	α,

причем соответствующие антисимметричные функции обозначены через $\Psi_{\mathrm{I}}, \Psi_{\mathrm{II}}, \ldots, \Psi_{\mathrm{VI}}$. Каждая из этих функций и любая их линейная комбинация представляет собой приближенное решение четырехэлектронной задачи. Собственную функцию связи можно получить следующим образом.

Пусть необходимо найти собственную функцию связей $a — b$ $c — d$, т. е. собственную функцию для случая, когда электроны, находящиеся на орбитах a и b, образуют одну связь, а находящиеся на орбитах c и d — другую. Это означает, что электроны, находящиеся на атомных

* До сих пор при построении собственных функций для системы многих электронов предполагалось отсутствие взаимодействия между последними. Однако практически взаимодействие всегда имеется, и потому приведенные выше волновые функции приближенны и, строго говоря, не являются *собственными функциями* оператора энергии данной системы. Поэтому употребляемые ниже авторами такие термины, как „собственная функция связи", являются неточными. Однако в переводе сохранена терминология подлинника. *(Прим. ред.)*

орбитах a и b, с одной стороны, и c и d — с другой, имеют противоположно направленные спины. Из шести приведенных выше возможных распределений только I, III, IV и V удовлетворяют этим условиям, и, следовательно, только Ψ_{I}, Ψ_{III}, Ψ_{IV} и Ψ_{V} могут войти в собственную функцию связи. Для правильного чередования знаков следует принять одну из антисимметричных функций, например, Ψ_{I} положительной, а затем изменять знак при каждой перемене порядка написания α и β. Следовательно, функции Ψ_{III} и Ψ_{IV} должны войти в линейную комбинацию с отрицательным знаком, так как каждая из них получена из Ψ_{I} посредством одной транспозиции функций α и β, в то время как Ψ_{V} должна иметь положительный знак вследствие того, что содержит две таких транспозиции. Таким образом, собственная функция связи Ψ_{A} для валентной схемы $a — b$ $c — d$ определяется выражением

$$\Psi_{\mathrm{A}} = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_{\mathrm{I}} - \Psi_{\mathrm{III}} - \Psi_{\mathrm{IV}} + \Psi_{\mathrm{V}}), \tag{154}$$

где $\frac{1}{\sqrt{4}}$ — приближенный нормирующий множитель.

Четыре электрона могут образовать две связи тремя способами:

(A)	(B)	(C)
$a — b$ $c — d$	a b (вертикальные штрихи) c d	a b (пересекающиеся штрихи) c d

Собственные функции связи, соответствующие валентным схемам B и C, т. е. схемам $a — c$ $b — d$ и $a — d$ $b — c$, можно найти точно таким же путем, как это было сделано выше для валентной схемы A. Они выражаются следующим образом:

$$\Psi_{\mathrm{B}} = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_{\mathrm{II}} - \Psi_{\mathrm{III}} - \Psi_{\mathrm{IV}} + \Psi_{\mathrm{VI}}), \tag{155}$$

$$\Psi_{\mathrm{C}} = \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_{\mathrm{I}} - \Psi_{\mathrm{II}} + \Psi_{\mathrm{V}} - \Psi_{\mathrm{VI}}). \tag{156}$$

Однако эти три функции связи не являются независимыми друг от друга, так как очевидно, что $\Psi_{\mathrm{C}} = \Psi_{\mathrm{A}} - \Psi_{\mathrm{B}}$. Таким образом, собственная функция для валентной схемы, имеющей пересечение валентных штрихов (C), может быть представлена в виде линейной комбинации собственных функций для валентных схем, не имеющих пересечения. Это общее правило было предложено Румером [13] и может быть сформулировано также следующим образом: в любой системе электронов валентная схема, имеющая пересечение валентных штрихов, может быть выражена при помощи двух независимых схем без пересечения. Эти независимые валентные схемы, не имеющие пересечений, образуют

„ряд Румера" или „канонический ряд структур". Все возможные структуры могут быть построены на основе этого независимого ряда. В системе n электронов число различных структур, содержащих максимальное теоретически возможное количество связей, равно

$$\frac{n^s(n-s)!}{2^{1/2(n-s)}\left[\frac{1}{2}(n-s)\right]!},$$

а число независимых структур, образующих ряд Румера, равно

$$\frac{(s+1)\,n!}{\left[\frac{1}{2}(n+s)+1\right]!\,\left[\frac{1}{2}(n-s)\right]!},$$

где s равно нулю, если n четное число, и $s=1$, если n нечетное число.

Собственные функции связи и спин. Если в какой-либо системе число электронов с положительными и отрицательными спинами одинаково, то, очевидно, результат действия оператора S_z на собственную функцию такой системы должен равняться нулю. С химической точки зрения интересно знать, при каком распределении спинов получается нуль не только при действии оператора S_z, но также и при действии оператора S^2. Из квантовой механики известно, что в этом случае система диамагнитна; так как, вообще говоря, диамагнитное состояние имеет наименьшую энергию, то состояние, для которого оба оператора S_z и S^2 дают нуль, должно быть наиболее устойчивым *.

Для выяснения этого вопроса воспользуемся уравнениями (139), (140), (143) и (145). Результат действия оператора S_x+iS_y на функцию α равен нулю, а результат его действия на функцию β равен $(h/2\pi)\,\alpha$. В то же время оператор S_x-iS_y дает соответственно $(h/2\pi)\,\beta$ и нуль. Результат действия этих операторов на многоэлектронную собственную функцию равняется сумме результатов действия на эту функцию оператора каждого электрона [уравнение 145]. Можно показать, что результат применения оператора S_x+iS_y к антисимметричной собственной функции типа (152) равен произведению величины $\frac{h}{2\pi}$ на сумму определителей, получаемых поочередной заменой элементов каждого вертикального ряда α нулями, что дает нуль, и заменой каждого вертикального ряда β вертикальным рядом α. Подобным же образом результат применения оператора S_x-iS_y к антисимметричной функции равен произведению величины $\frac{h}{2\pi}$ на сумму всех

* Отметим, что такие парамагнитные вещества, как кислород, в наиболее устойчивом состоянии имеют результирующий электронный спин, отличный от нуля. (*Прим. ред.*)

определителей, получаемых при замене каждого вертикального ряда α рядом β, а элементов каждого вертикального ряда β — нулями [12].

Для иллюстрации можно привести два произвольно взятых примера. Применяя сокращенную форму записи собственной функции, приведенную на стр. 67, получаем

$$(S_x+iS_y)\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{pmatrix}=$$
$$=\frac{h}{2\pi}\left[\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \beta & 0 & \beta \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \alpha & \alpha & \beta \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \beta & \alpha & \alpha \end{pmatrix}\right]=0,$$
$$(S_x-iS_y)\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \beta & \alpha & \alpha \end{pmatrix}=$$
$$=\frac{h}{2\pi}\left[\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \beta & \beta & \alpha & \alpha \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & 0 & \alpha & \alpha \end{pmatrix}\right]=$$
$$=\frac{h}{2\pi}\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \beta & \beta & \alpha & \alpha \end{pmatrix}.$$

Применяя эти правила, легко показать, что результат действия оператора S_x+iS_y на любую собственную функцию связи, соответствующую максимальному числу связей, всегда равен нулю, как это имеет место в первом примере. Из этого следует, что результат применения оператора $(S_x-iS_y)(S_x+iS_y)$ к таким собственным функциям также должен равняться нулю. Так как результат применения S_z к собственной функции связи, соответствующей максимальному числу связей, равен нулю, то, следовательно, должен равняться нулю также результат действия на подобную функцию оператора S^2 * [см. уравнение (143)]. Таким образом, система, соответствующая максимальному числу связей между невозбужденными атомами, находящимися в их самых низких состояниях, вообще говоря, является наиболее устойчивой в химическом отношении.

РЕШЕНИЕ ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ

Вариационный метод. Полное решение уравнения Шредингера может быть дано только для одноэлектронной системы, например, для атома водорода. Для систем с двумя или большим числом электронов, которые представляют для нас наибольший интерес, его точное решение невозможно. Поэтому практически применяют приближенные методы. Один из таких методов, изложенный ниже, носит название „вариационного". Другой метод, с которым можно познако-

* Если система содержит нечетное число электронов, то применение операторов S_z и S^2 к собственной функции с максимальным числом связей дает соответственно $\frac{1}{2}\,(h/2\pi)$ и $\frac{3}{4}\,(h/2\pi)^2$, причем эти значения являются наименьшими из всех возможных.

миться в любом руководстве по квантовой механике [14], основан на теории „возмущений".

Произвольная функция ψ может быть разложена в ряд по нормированным ортогональным собственным функциям φ_i любого оператора (см. стр. 54), например, оператора энергии **H**:

$$\psi=\sum_i a_i\varphi_1, \tag{157}$$

где

$$a_i=\int \overline{\varphi}_i\, \psi d\tau. \tag{158}$$

Если функция нормирована, что всегда возможно, то

$$\int\overline{\psi}\psi d\tau=\sum_i \overline{a}_i a_i \int \overline{\varphi}_i\varphi_i d\tau=1 \tag{159}$$

или

$$\sum_i a_i\overline{a}_i=1. \tag{160}$$

Согласно уравнению Шредингера, $\mathbf{H}\varphi_i=E_i\varphi_i$ и, следовательно,

$$\int \overline{\varphi}_i \mathbf{H}\varphi_i d\tau=E_i\int \overline{\varphi}_i\varphi_i d\tau=E_i. \tag{161}$$

Введя обозначение

$$I=\int\overline{\psi}\mathbf{H}\psi d\tau, \tag{162}$$

из уравнений (157) и (161) получаем

$$I=\sum_i \overline{a}_i a_i E_i. \tag{163}$$

Если самое низкое собственное значение оператора **H** для собственных функций φ_i равно E_1, то легко видеть, что I имеет самое низкое значение (E_1) при условии, что $\overline{a}_1 a_1=1$ и $\overline{a}_i a_i=0$ при $i\neq 1$. Из этого следует, что ни при каком случайном выборе так называемой „вариационной функции" ψ нельзя получить значение I меньшее, чем значение энергии E_1, т. е. меньшее наиболее низкого собственного значения энергии оператора **H**. Более того, функция ψ, дающая самое низкое значение E_1, равняется собственной функции φ_1.

Если число состояний, имеющих энергию E_1, больше одного, т. е. если уровень вырожден, то вторую собственную функцию можно найти, воспользовавшись нормированной собственной функцией $\psi_2'=\psi_2-\left(\int \psi_2\psi_1 d\tau\right)\psi_1$, ортогональной к ψ_1 (см. стр. 57), причем для определения ψ_2' следует искать минимум энергии, варьируя ψ_2, как это описывалось выше. Если самое низкое состояние не вырождено, то такое варьирование должно привести к определению второго самого низкого уровня. Путем такого повторного процесса варьирования в принципе могут быть найдены все уровни. Новую функцию, которая варьируется на каждой данной стадии, следует выбирать так, чтобы она была ортогональна к ранее полученным.

Полезным применением приведенного выше вариационного принципа является случай, в котором вариационная функция ψ может быть выражена при помощи суммы произвольных, линейно независимых функций χ:

$$\psi=\sum_i c_i\chi_i; \tag{164}$$

функции χ не обязательно должны быть собственными функциями оператора **H** или ортогональными. Однако не умаляя общности, всегда можно предполагать, что обе функции χ и ψ нормированы.

Рассмотрим интеграл

$$J=\int\overline{\psi}(\mathbf{H}-E)\psi d\tau. \tag{165}$$

Если ψ является собственной функцией, а E — собственным значением оператора **H**, то, согласно уравнению Шредингера, J должен равняться нулю. Если бы функции χ в уравнении (164) составляли полную систему функций, то выбор таких коэфициентов c, которые обращают интеграл в нуль, привел бы к точным значениям ψ и E. Но если даже выбранная система функций χ не является полной, все же при помощи вариационного метода можно получить наилучшее возможное при этой системе значение E.

Как было показано выше, наименьшее значение интеграла I, определяемого уравнением (162), является наиболее близким к E, т. е. к самому низкому собственному значению оператора **H**. Таким образом, из уравнения (165) следует, что если значение J не равно нулю, оно должно быть, по крайней мере, минимальным, т. е.

$$\delta J=\frac{\partial J}{\partial c_1}\delta c_1+\frac{\partial J}{\partial c_2}\delta c_2+\frac{\partial J}{\partial c_3}\delta c_3+\ldots+\frac{\partial J}{\partial c_n}\delta c_n=0. \tag{166}$$

Если $\delta c_1, \delta c_2, \ldots, \delta c_n$ являются независимыми параметрами, не равными нулю, то J может равняться нулю только в том случае, если

$$\frac{\partial J}{\partial c_1}=\frac{\partial J}{\partial c_2}=\ldots=\frac{\partial J}{\partial c_n}=0. \tag{167}$$

Подставляя величины ψ и $\overline{\psi}$ из уравнения (164) в уравнение (165), получаем

$$J=\int\sum_i\overline{c}_i\overline{\chi}_i(\mathbf{H}-E)\sum_i c_i\chi_i d\tau, \tag{168}$$

а так как $\frac{\partial J}{\partial c_1}=0$, то

$$c_1\left(\int\bar{\chi}_1\mathbf{H}\chi_1 d\tau-E\int\bar{\chi}_1\chi_1 d\tau\right)+c_2\left(\int\bar{\chi}_1\mathbf{H}\chi_2 d\tau-E\int\bar{\chi}_1\chi_2 d\tau\right)+\ldots$$
$$\ldots+c_n\left(\int\bar{\chi}_1\mathbf{H}\chi_n d\tau-E\int\bar{\chi}_1\chi_n d\tau\right)=0. \qquad (169)$$

Аналогичные уравнения можно получить из требования $\partial J/\partial c_2=0$ и т. д. Таким образом, получается система n линейных уравнений, которую можно записать в следующем виде:

$$\begin{array}{l} c_1(H_{11}-\Delta_{11}E)+c_2(H_{12}-\Delta_{12}E)+\ldots+c_n(H_{1n}-\Delta_{1n}E)=0\\ c_1(H_{21}-\Delta_{21}E)+c_2(H_{22}-\Delta_{22}E)+\ldots+c_n(H_{2n}-\Delta_{2n}E)=0\\ \vdots \\ c_1(H_{n1}-\Delta_{n1}E)+c_2(H_{n2}-\Delta_{n2}E)+\ldots+c_n(H_{nn}-\Delta_{nn}E)=0.\end{array} \qquad (170)$$

Здесь применены следующие обозначения (ср. стр. 58):

$$H_{ij}=\int\bar{\chi}_i\mathbf{H}\chi_j d\tau \text{ и } \Delta_{ij}=\int\bar{\chi}_i\chi_j d\tau. \qquad (171)$$

Решение системы уравнений (170) относительно c_1 дает

$$c_1=\frac{\begin{vmatrix} 0 & (H_{12}-\Delta_{12}E) & (H_{13}-\Delta_{13}E)\ldots & (H_{1n}-\Delta_{1n}E)\\ 0 & (H_{22}-\Delta_{22}E) & (H_{23}-\Delta_{23}E)\ldots & (H_{2n}-\Delta_{2n}E)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ 0 & (H_{n2}-\Delta_{n2}E) & (H_{n3}-\Delta_{n3}E)\ldots & (H_{nn}-\Delta_{nn}E)\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (H_{11}-\Delta_{11}E) & (H_{12}-\Delta_{12}E)\ldots & (H_{1n}-\Delta_{1n}E)\\ (H_{21}-\Delta_{21}E) & (H_{22}-\Delta_{22}E)\ldots & (H_{2n}-\Delta_{2n}E)\\ \vdots & \vdots & \vdots\\ (H_{n1}-\Delta_{n1}E) & (H_{n2}-\Delta_{n2}E)\ldots & (H_{nn}-\Delta_{nn}E)\end{vmatrix}}. \qquad (172)$$

Так как числитель равен нулю, то c_1 может иметь нетривиальное, т. е. отличное от нуля, значение только в том случае, если определитель в знаменателе равен нулю:

$$\begin{vmatrix} (H_{11}-\Delta_{11}E) & (H_{12}-\Delta_{12}E) & (H_{13}-\Delta_{13}E)\ldots & (H_{1n}-\Delta_{1n}E)\\ (H_{21}-\Delta_{21}E) & (H_{22}-\Delta_{22}E) & (H_{23}-\Delta_{23}E)\ldots & (H_{2n}-\Delta_{2n}E)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ (H_{n1}-\Delta_{n1}E) & (H_{n2}-\Delta_{n2}E) & (H_{n3}-\Delta_{n3}E)\ldots & (H_{nn}-\Delta_{nn}E)\end{vmatrix}=0. \qquad (173)$$

В этом уравнении, называемом „вековым“, каждая из величин H и Δ имеет определенное численное значение. Таким образом, получается уравнение n-й степени относительно E, имеющее n корней $E_1, E_2, \ldots \ldots, E_k, \ldots, E_n$.

Для того чтобы найти собственную функцию ψ_k, соответствующую значению энергии E_k, последнее следует подставить вместо E в систему уравнений (170). Если теперь каждое из $n-1$ получившихся независимых уравнений разделить на c_n, то можно в явном виде определить $n-1$ отношений, начиная от $\frac{c_1}{c_n}$ и кончая $\frac{c_{n-1}}{c_n}$. Этот ряд отношений вместе с условием нормировки

$$\int\bar{\psi}\psi d\tau=\sum_{ij}c_i c_j\Delta_{ij}=1 \qquad (174)$$

приводит к определению всех коэфициентов c и, таким образом, при помощи уравнения (164) может быть найдена собственная функция ψ_k, соответствующая энергии E_k. Таким способом при выбранной системе n функций χ_i получается наилучший возможный ряд приближенных собственных значений. Тот же самый ряд значений ψ и E может быть получен при помощи метода возмущений.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИБЛИЖЕННЫХ МЕТОДОВ

Потенциальная энергия V системы n электронов и n неподвижных ядер выражается следующим образом:

$$V=-\sum_{Ai}\frac{z_A\mathcal{E}^2}{r_{Ai}}+\sum_{AB}\frac{z_A z_B\mathcal{E}^2}{r_{AB}}+\sum_{ij}\frac{\mathcal{E}^2}{r_{ij}}, \qquad (175)$$

где $\mathcal{E}$ — заряд электрона, r_{Ai} — расстояние i-го электрона от ядра A, r_{AB} — расстояние между любыми двумя ядрами A и B, имеющими соответственно заряды z_A и z_B, и, наконец, r_{ij} — расстояние между двумя электронами i и j (рис. 2). Оператор Гамильтона для данной системы, таким образом, равен

$$\mathbf{H}=-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_i\nabla_i^2-\sum_{Ai}\frac{z_A\mathcal{E}^2}{r_{Ai}}+$$
$$+\sum_{AB}\frac{z_A z_B\mathcal{E}^2}{r_{AB}}+\sum_{ij}\frac{\mathcal{E}^2}{r_{ij}}, \qquad (176)$$

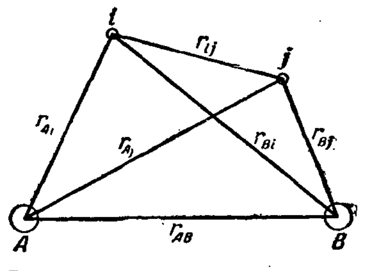


Рис. 2. Система двух ядер (A и B) и двух электронов (i и j).

причем кинетической энергией ядер пренебрегают ввиду того, что их массы очень велики по сравнению с массой электронов. Величина $\sum_{ij}\frac{\mathcal{E}^2}{r_{ij}}$ представляет собой энергию взаимодействия между электронами

Если этот член исключить, то оператор Гамильтона (за исключением постоянных членов для неподвижных ядер) состоит из n отдельных операторов, каждый из которых относится к одному электрону. Можно считать, что, пренебрегая членом $\sum_{ij} \frac{\mathcal{E}^2}{r_{ij}}$, мы получаем оператор Гамильтона для невозмущенного состояния, в котором отсутствует взаимодействие между электронами. На стр. 167 было показано, что при этих условиях антисимметричная собственная функция представляет собой достаточно хорошее приближенное решение и может служить для описания невозмущенного состояния. Однако, вследствие наличия электронного спина, существует 2^n возможных собственных функций (стр. 168), соответствующих данному собственному значению. Иными словами, система n электронов имеет 2^n-кратное спиновое вырождение.

Четырехэлектронная проблема [11]. Вообще говоря, n-электронную проблему можно рассматривать как вариационную задачу с вырождением, для решения которой необходимо найти 2^n корней векового уравнения, аналогичного (173). Но даже в случае только четырех электронов вековое уравнение имеет 2^4, т. е. 16 корней, и его полное решение на первый взгляд представляется очень трудным. Однако при практическом решении этой задачи определитель 16-го порядка векового уравнения для четырехэлектронной проблемы может быть приведен к некоторому числу более простых определителей, так как величины H_{ab} и Δ_{ab}, определяемые уравнением (171), равны нулю, если только состояния ψ_a и ψ_b не имеют равных результирующих спинов (см. стр. 78). Поэтому каждый из определителей более низкого порядка, составляющих вековое уравнение, содержит уровни с одним и тем же результирующим спином. Например, определитель 16-го порядка для четырехэлектронной проблемы распадается на пять более простых определителей, соответствующих состояниям, в которых значения полного спина равны $+2$, $+1$, 0, -1 и -2. В простых случаях вековое уравнение может быть решено без особого труда при помощи известных приемов, однако здесь этот вопрос обсуждаться не будет.

С химической точки зрения наибольший интерес представляет устойчивое состояние, т. е. такое, для которого результат действия операторов $\mathbf{S}^2$ и $\mathbf{S}_z$ на собственную функцию связи равен нулю. Выше было показано, что это состояние характеризуется максимальным числом связей, и поэтому в случае четырехэлектронной проблемы необходимо рассмотреть только две независимые валентные схемы

$$\underset{(A)}{a - b \quad c - d} \quad \text{и} \quad \underset{(B)}{a - c \quad b - d.}$$

Теперь, очевидно, четырехэлектронная проблема приводится к вековому

уравнению второй степени

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \Delta_{AA}E & H_{AB} - \Delta_{AB}E \\ H_{BA} - \Delta_{BA}E & H_{BB} - \Delta_{BB}E \end{vmatrix} = 0, \qquad (177)$$

где

$$H_{AA} = \int \Psi_A \mathbf{H} \Psi_A \, d\tau \quad \text{и} \quad \Delta_{AA} = \int \Psi_A \Psi_A \, d\tau$$

и т. д. *

Следует отметить, что поскольку оператор Гамильтона является эрмитовским и Ψ_A и Ψ_B действительны, то $H_{AB} = H_{BA}$ (см. стр. 58). Следовательно, уравнение (177) приводится к виду:

$$(H_{AA} - \Delta_{AA}E)(H_{BB} - \Delta_{BB}E) - (H_{AB} - \Delta_{AB}E)^2 = 0. \qquad (178)$$

Поэтому, если известны значения H_{AA}, H_{BB} и H_{AB} и соответствующие им значения Δ, то остается решить квадратное уравнение относительно E.

Функции Ψ_A и Ψ_B могут быть выражены через антисимметричные собственные функции Ψ_I, $\Psi_{II}, \ldots, \Psi_{VI}$ (стр. 68 и 69), и, следовательно, интегралы типа $\int \Psi_A \Psi_A \, d\tau$ и $\int \Psi_A \mathbf{H} \Psi_A \, d\tau$ можно заменить линейной комбинацией интегралов вида $\int \Psi_I \Psi_I d\tau$, $\int \Psi_I \Psi_{II} d\tau$, $\int \Psi_I \mathbf{H} \Psi_I d\tau_I$ $\int \Psi_I \mathbf{H} \Psi_{II} d\tau$ и т. д. Так как каждая из функций Ψ_I, $\Psi_{II}, \ldots, \Psi_{VI}$ имеет вид определителя, то на первый взгляд окончательное выражение может показаться очень сложным. Однако практически значительное упрощение достигается благодаря тому, что в полную собственную функцию входят собственные функции спина.

Например, интеграл $H_{I,II}$, т. е. матричный элемент оператора $\mathbf{H}$, соответствующий собственным функциям Ψ_I и Ψ_{II}, определяется выражением

$$H_{I,II} = \int \Psi_I \mathbf{H} \Psi_{II} d\tau, \qquad (179)$$

где антисимметричные (детерминантные) собственные функции Ψ_I и Ψ_{II} имеют вид (стр. 68):

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \pm \mathbf{P}_I (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4, \qquad (180)$$

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum \pm \mathbf{P}_{II} (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4. \qquad (181)$$

Отсюда находим

$$H_{I,II} = \frac{1}{4!} \int \left[\sum \pm \mathbf{P}_I (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 \right] \mathbf{H} \left[\sum \pm \mathbf{P}_{II} (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 \right] d\tau, \qquad (182)$$

---

* Применяемые здесь собственные функции являются действительными и поэтому $\overline{\Psi}$ можно заменить на Ψ.

где $\mathbf{P}_{\mathrm{I}}$ и $\mathbf{P}_{\mathrm{II}}$ — операторы перестановки. Так как эти операторы содержат все возможные перестановки электронов, как это уже было рассмотрено выше (стр. 67), то результат не изменится, если операторы $\sum \pm \mathbf{P}_{\mathrm{I}}$ и $\sum \pm \mathbf{P}_{\mathrm{II}}$, стоящие в уравнении (182), помножить на другой оператор перестановки $\mathbf{P}$. Если в качестве последнего выбрать оператор $\mathbf{P}_{\mathrm{I}}^{-1}$, обратный оператору $\mathbf{P}_{\mathrm{I}}$, так чтобы произведение $\mathbf{P}_{\mathrm{I}}^{-1}\mathbf{P}_{\mathrm{I}}$ являлось оператором идентичности, который оставляет неизменным исходный порядок индексов, то все члены первой (левой) суммы будут одинаковыми. Таким образом, учитывая все 4! членов суммы, можно написать

$$\sum \mathbf{P}_{\mathrm{I}}^{-1}\mathbf{P}_{\mathrm{I}}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4 = 4!\,[(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4]. \qquad (183)$$

Отсюда следует, что

$$H_{\mathrm{I,II}} = \int \left[(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4\right]\mathbf{H}\left[\sum \pm \mathbf{P}'(a\alpha)_1(b\alpha)_2(c\beta)_3(d\beta)_4\right], \qquad (184)$$

где оператор перестановки $\mathbf{P}'$ равен $\mathbf{P}_{\mathrm{I}}^{-1}\mathbf{P}_{\mathrm{II}}$ *. Интеграл $H_{\mathrm{I,II}}$ теперь имеет уже не $(4!)^2$ членов, а только 4!.

Дальнейшее упрощение можно сделать, предполагая отсутствие взаимодействия между орбитальными и спиновыми составляющими собственных функций электронов (ср. стр. 64). Один из 24 членов уравнения (184), который мы обозначим через I, имеет следующий вид:

$$I = \int [(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4]\,\mathbf{H}\,[(a\alpha)_2(b\alpha)_3(c\beta)_1(d\beta)_4]\,d\tau. \qquad (185)$$

Этот интеграл содержит две транспозиции координат электронов, а именно 1 и 2, и 1 и 3, вследствие чего все выражение имеет положительный знак. Если оператор Гамильтона не действует на собственные функции спина, то выражение (185) распадается на множители

$$I = \int (a_1b_2c_3d_4)\,\mathbf{H}\,(a_2b_3c_1d_4)\,d\tau \int \alpha_1\beta_1 d\omega \int \alpha_2\beta_2 d\omega \int \alpha_3^2 d\omega \int \beta_4^2 d\omega, \qquad (186)$$

где $d\omega$ — элемент объема спинового пространства. При этом принимается, что собственные функции спинов для отдельных электронов всегда нормированы и взаимно ортогональны (стр. 54), благодаря чему

$$\int \alpha_1\beta_1 d\omega = 0; \quad \int \alpha_2\beta_2 d\omega = 0; \quad \int \alpha_3^2 d\omega = 1; \quad \int \beta_4^2 d\omega = 1. \qquad (187)$$

* Следует заметить, что множитель $\frac{1}{4!}$ в уравнении (182), обусловленный нормировкой антисимметричных собственных функций, сокращается с множителем 4! в уравнении (183). Это не случайно, так как при выборе приближенного нормирующего множителя отчасти имелось в виду это сокращение.

Из этих равенств сразу следует, что интеграл I должен быть равен нулю. Легко показать, что и другие аналогичные члены должны равняться нулю, за исключением тех, в которых спиновые собственные функции, стоящие перед оператором Гамильтона и после него, одинаковы. В последнем случае спиновая часть интеграла равна единице *. Поэтому матричные элементы оператора $\mathbf{H}$ (как, например, $H_{\mathrm{I,I}}$, $H_{\mathrm{I,II}}$ и т. д.), не равные нулю, должны содержать только орбитальные функции. В рассматриваемом случае отличны от нуля следующие члены матричного элемента $H_{\mathrm{I,II}}$:

	Перестановки
$-\int[(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4]\,\mathbf{H}\,[(a\alpha)_1(b\alpha)_3(c\beta)_2(d\beta)_4]\,d\tau$	bc
$+\int[(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4]\,\mathbf{H}\,[(a\alpha)_3(b\alpha)_1(c\beta)_2(d\beta)_4]\,d\tau$	ab и ac
$+\int[(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4]\,\mathbf{H}\,[(a\alpha)_1(b\alpha)_3(c\beta)_4(d\beta)_2]\,d\tau$	cd и bd
$-\int[(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4]\,\mathbf{H}\,[(a\alpha)_3(b\alpha)_1(c\beta)_4(d\beta)_2]\,d\tau$	ab, cd и ad.

Перестановки координат указаны в последнем столбце. Например, „ab и ac“ означает, что сначала обмениваются координаты a и b, а затем a и c, так что начальный порядок орбит $a_1b_2c_3d_4$, который иногда записывается как ($abcd$), сначала переходит в $a_2b_1c_3d_4$ или ($bacd$), а потом уже в $a_3b_1c_2d_4$, т. е. ($bcad$). Первый и четвертый из приведенных выше интегралов имеют отрицательные знаки, так как они получены в результате нечетного числа обменов, в то время как остальные интегралы, содержащие по два обмена координат, имеют положительные знаки.

Если бы орбитальные функции были взаимно ортогональны, то интегралы, соответствующие обмену больше, чем одной пары электронов, равнялись бы нулю. Практически собственные функции не бывают в точности ортогональными. Однако поскольку отклонения от ортогональности незначительны **, то обменные интегралы, содержащие двойные и более сложные перестановки, настолько малы, что ими можно пренебречь [11]. Из этого следует, что из приведенных выше

* Очевидно, проекция *полного* спина на ось z должна быть одинаковой для обеих собственных функций; в противном случае все члены равняются нулю.

** Нельзя не отметить, что пренебрежение неортогональностью волновых функций вносит значительную погрешность в результаты расчета. Например, если при вычислении энергии связи H_2 пренебречь квадратом интеграла неортогональности, то ошибка составляет около 30%. При расчетах многоэлектронных систем неортогональностью все же пренебрегают, так как в противном случае расчет наталкивается на большие математические трудности. [См., например, А. Жуховицкий *Acta Phys. Chim. URSS* 1, 901 (1935), М. Ф. Мамотенко „Сборник работ по физической химии“, изд. АН СССР, 1947 г., стр. 1.] (*Прим. ред.*)

Хотя определение H_{AA} и т. п. при помощи кулоновских и обменных (резонансных) интегралов относительно просто, эта операция, очевидно, значительно сложнее в случае системы более четырех электронов. Однако применение некоторых общих правил, представляющих собой непосредственные следствия описанного выше метода, позволяет значительно облегчить эту работу [15]. Для того чтобы найти матричный элемент оператора H, соответствующий двум любым собственным функциям связи, сначала рисуют схемы этих двух связей. Например, для элемента H_{AA} обе схемы связи (A и A) одинаковы, а именно: $a — b$ $c — d$. Если произвольно приписать спин α орбите a *, то спин β будет относиться к b, т. е.

$$\begin{matrix} a - b & c - d & & a - b & c - d. \\ \alpha \quad \beta & & & \alpha \quad \beta & \end{matrix}$$

Таким образом, приписывая определенное значение спина орбите a, мы устанавливаем значение спина только для электрона на орбите b, но не для какого-либо другого электрона; при этом говорят, что a и b образуют цикл, который обозначается символом (a/b). Для удобства в дальнейшем мы всегда будем в числитель помещать орбитальную функцию, связанную со спином α, а в знаменатель — со спином β. Кроме того, необходимо произвольно приписать значение спина орбите c, например α; тогда d должна иметь спин β и, таким образом,

$$\begin{matrix} a - b & c - d & & a - b & c - d. \\ \alpha \quad \beta & \alpha \quad \beta & & \alpha \quad \beta & \alpha \quad \beta \end{matrix}$$

Следовательно, c и d также образуют цикл (c/d). Поэтому циклической системой для матричного элемента H_{AA} является $(a/b)(c/d)$ **. Наконец, сам матричный элемент определяется при помощи следующего общего выражения:

$$H_{LM} = \frac{2^x}{2^y} \Big\{ Q + \frac{3}{2} [\Sigma \text{(простые обменные интегралы для электронов с противоположными спинами в одном цикле)} - \Sigma \text{(простые обменные интегралы для электронов с одинаковыми спинами в одном цикле)}] - \frac{1}{2} \Sigma \text{(все простые обменные интегралы)} \Big\},$$

* Такие выражения, как „спин α приписан орбите a", означают, что полная волновая функция электрона имеет вид $a\alpha$. (*Прим. ред.*)

** Отсюда вытекает способ нахождения числа антисимметричных собственных функций, соответствующих двум функциям связи. Так как спин орбиты a может быть первоначально выбран произвольно двумя способами, то легко показать, что это число равно 2^x, где x — число циклов.

где x — число циклов, а y — число связей. Поэтому для H_{AA} имеем

$$H_{AA} = \frac{2^2}{2^2} \Big\{ Q + \frac{3}{2} [(ab + cd) - 0] - \frac{1}{2} [(ab) + (cd) + (ac) + (bd) + (ad) + (bc)] \Big\} = \tag{198}$$

$$= Q - \frac{1}{2} (ac + bd + ad + bc) + (ab + cd), \tag{199}$$

как уже было найдено при помощи описанного выше метода [ср. уравнение (197)]. Применяя это обобщение, легко показать, что

$$H_{BB} = Q - \frac{1}{2} (ab + cd + ad + bc) + (ac + bd). \tag{200}$$

Для определения H_{AB} следует выписать обе валентные схемы A и B. Если приписать орбите a произвольно спин α, то, как показано выше, орбите b должен соответствовать спин β

$$\begin{matrix} \text{(A)} & & \text{(B)} & \\ a - b & c - d & a - c & b - d. \\ \alpha \quad \beta & & \alpha \quad\quad & \beta \end{matrix}$$

Теперь необходимо, чтобы орбите c соответствовал спин β, а орбите d — спин α. Таким образом,

$$\begin{matrix} a - b & c - d & & a - c & b - d \\ \alpha \quad \beta & \beta \quad \alpha & & \alpha \quad \beta & \beta \quad \alpha. \end{matrix}$$

Здесь имеется только один цикл, который может быть записан в виде (ad/bc), откуда следует, что

$$H_{AB} = \frac{2}{2^2} \Big\{ Q + \frac{3}{2} [(ab + ac + bd + cd) - (ad + bc)] - \frac{1}{2} [(ab) + (ac) + (bd) + (cd) + (ad) + (bc)] \Big\} = \tag{201}$$

$$= \frac{1}{2} [Q + (ab) + (ac) + (bd) + (cd) - 2(ad) - 2(bc)]. \tag{202}$$

Таким образом, для решения уравнения (178) теперь необходимо знать лишь величины Δ. Рассмотрим, например, Δ_{AA}, т. е.

$$\Delta_{AA} = \int \Psi_A \Psi_A \, d\tau.$$

Так как функцию Ψ_A можно выразить через Ψ_I, Ψ_{III}, Ψ_{IV}, Ψ_V, то Δ_{AA} определяется выражением, аналогичным выражению для H_{AA} в уравнении (194), за исключением того, что оператор равен единице. Таким образом, в уравнении (194) каждый из элементов H следует заменить на Δ, причем $\Delta_{I,I} = \int \Psi_I \Psi_I d\tau$, и т. д. Если предположить, что антисимметричные собственные функции нормированы и взаимно орто-

четырех интегралов надо учитывать только первый, содержащий одну транспозицию, т. е. взаимную перестановку координат только двух функций. Следовательно,

$$H_{\mathrm{I,\,II}} = -\int (a_1 b_2 c_3 d_4)\,\mathbf{H}\,(a_1 b_3 c_2 d_4)\,d\tau, \qquad (188)$$

причем спиновая часть интеграла равна единице. Если отбросить цифры, а орбитальные функции написать в порядке, указанном индексами, то уравнение (188) можно переписать в форме

$$H_{\mathrm{I,\,II}} = -\int (abcd)\,\mathbf{H}\,(acbd)\,d\tau, \qquad (189)$$

которая может быть еще сокращена следующим образом:

$$H_{\mathrm{I,\,II}} = -(abcd)\,|\,\mathbf{H}\,|\,(acbd). \qquad (190)$$

Часто полученный результат записывают как $-(bc)$, что означает простой обменный интеграл, т. е. интеграл, содержащий лишь одну транспозицию координат функций, в данном случае b и c.

Таким образом, в результате ряда операций из общего числа $(4!)^2$ членов, составлявших матричный элемент $H_{\mathrm{I,II}}$, остается только один. Этот способ может быть применен и в других случаях. К счастью, полученные результаты можно обобщить в виде следующего правила: матричный элемент, соответствующий двум *различным* антисимметричным собственным функциям, равен нулю, за исключением того случая, когда эти функции различаются только транспозицией спиновых функций при двух орбитальных функциях. При этом матричный элемент равен отрицательному значению обменного интеграла, соответствующего транспозиции этих орбитальных функций. В случае $H_{\mathrm{I,II}}$ две собственные функции могут быть написаны так (ср. стр. 67):

$$\overset{\mathrm{I}}{\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{pmatrix}} \qquad \overset{\mathrm{II}}{\begin{pmatrix} a & b & c & d \\ \alpha & \alpha & \beta & \beta \end{pmatrix}}.$$

Единственная разница между ними заключается в перестановке спиновых функций при b и c, так что матричный элемент равен $-(bc)$, как это и было найдено выше. При помощи этого правила можно сразу написать, чему будут равны все недиагональные элементы матрицы.

Теперь необходимо рассмотреть диагональный элемент матрицы, т. е. элемент, соответствующий двум одинаковым антисимметричным (детерминантным) собственным функциям, например $H_{\mathrm{I,I}}$. Применяя описанный выше способ, находим

$$H_{\mathrm{I,\,I}} = \int (abcd)\,\mathbf{H}\,(abcd)\,d\tau - \int (abcd)\,\mathbf{H}\,(cbad)\,d\tau - \int (abcd)\,\mathbf{H}\,(adcb)\,d\tau \qquad (191)$$

или

$$H_{\mathrm{I,\,I}} = (abcd)\,|\mathbf{H}|\,(abcd) - (abcd)\,|\mathbf{H}|\,(cbad) - (abcd)\,|\mathbf{H}|\,(adcb). \qquad (192)$$

Первый интеграл, являющийся матричным элементом **H**, соответствующим двум одинаковым орбитальным собственным функциям, обычно называется „кулоновским интегралом“ и обозначается символом Q. Это название объясняется тем, что указанный интеграл выражает энергию кулоновского взаимодействия (в классическом смысле) между каждой парой электронов рассматриваемой системы. При этом учитывается также пространственное распределение электронного облака, как это требует волновая механика (см. стр. 42). Таким образом, матричный элемент $H_{\mathrm{I,\,I}}$ равен

$$H_{\mathrm{I,\,I}} = Q - (ac) - (bd), \qquad (193)$$

где (ac) и (bd) представляют собой простые обменные интегралы.

Общее правило нахождения диагонального элемента матрицы, образованной из антисимметричных собственных функций, заключается в том, что из кулоновского интеграла вычитают все обменные интегралы, соответствующие орбитальным функциям с одинаковым спиновым множителем. В элементе $H_{\mathrm{I,\,I}}$ при орбитальных функциях a и c стоят спиновые функции α, а при b и d — β. Таким образом, выражение (193) непосредственно вытекает из этого правила.

На стр. 69 было показано, что

$$\Psi_{\mathrm{A}} = \frac{1}{\sqrt{4}}(\Psi_{\mathrm{I}} - \Psi_{\mathrm{III}} - \Psi_{\mathrm{IV}} + \Psi_{\mathrm{V}}),$$

поэтому

$$H_{\mathrm{AA}} = \frac{1}{4}\,(H_{\mathrm{I,\,I}} + H_{\mathrm{III,\,III}} + H_{\mathrm{IV,\,IV}} + H_{\mathrm{V,\,V}} - 2H_{\mathrm{I,\,III}} - 2H_{\mathrm{I,\,IV}} + 2H_{\mathrm{I,\,V}} + 2H_{\mathrm{III,\,IV}} - 2H_{\mathrm{III,\,V}} - 2H_{\mathrm{IV,\,V}})\,^{*}. \qquad (194)$$

Элементы $H_{\mathrm{I,\,V}}$ и $H_{\mathrm{III,\,IV}}$, соответствующие двойному обмену электронов, равны нулю, а остальные элементы, согласно приведенному выше правилу, равны

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{I,\,I}} &= Q - (ac) - (bd) & \qquad H_{\mathrm{I,\,III}} &= -(cd) \\ H_{\mathrm{III,\,III}} &= Q - (ad) - (bc) & H_{\mathrm{I,\,IV}} &= -(ab) \\ H_{\mathrm{IV,\,IV}} &= Q - (bc) - (ad) & H_{\mathrm{III,\,V}} &= -(ab) \\ H_{\mathrm{V,\,V}} &= Q - (ac) - (bd) & H_{\mathrm{IV,\,V}} &= -(cd). \end{aligned} \qquad (195)$$

Следовательно, согласно уравнению (194),

$$H_{\mathrm{AA}} = \frac{1}{4}\,(4Q - 2ac - 2bd - 2ad - 2bc + 4ab + 4cd) = \qquad (196)$$

$$= Q - \frac{1}{2}\,(ac + bd + ad + bc) + (ab + cd). \qquad (197)$$

* Так как **H** — эрмитовский оператор, то $H_{\mathrm{I,\,III}} = H_{\mathrm{III,\,I}}$ и т. д.

гональны, то члены типа $\Delta_{I,I}$, соответствующие двум одинаковым собственным функциям, равны единице, а соответствующие двум различным собственным функциям равны нулю. Таким образом,

$$\Delta_{AA} = \frac{1}{4}(1+1+1+1) = 1. \qquad (203)$$

Легко видеть, что вообще значение Δ равно коэфициенту при Q в матрице оператора **H**, и, следовательно, $\Delta_{BB} = 1$ и $\Delta_{AB} = \frac{1}{2}$. Подстановка результатов в уравнение (178) дает

$$\left\{Q - \frac{1}{2}[(ac)+(bd)+(ad)+(bc)]+(ab)+(cd)-E\right\}$$
$$\left\{Q - \frac{1}{2}[(ab)+(cd)+(ad)+(bc)]+(ac)+(bd)-E\right\} -$$
$$-\frac{1}{4}[Q+(ab)+(ac)+(bd)+(cd)-2(ad)-2(bc)-E]^2 = 0. \qquad (204)$$

Если обменные интегралы (ab) и (cd) обозначить через α_1 и α_2*, (ac) и (bd) через β_1 и β_2 и (bc) и (ad) через γ_1 и γ_2, то решением квадратного уравнения будет следующее выражение:

$$E = Q \pm \left\{\frac{1}{2}[(\alpha_1+\alpha_2)-(\beta_1+\beta_2)]^2 + \frac{1}{2}[(\beta_1+\beta_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}[(\gamma_1+\gamma_2)-(\alpha_1+\alpha_2)]^2\right\}^{1/2}. \qquad (205)$$

Одно из этих решений, а именно, содержащее отрицательный знак перед квадратным корнем, представляет собой самое низкое энергетическое состояние по отношению к состоянию с разъединенными электронами и, таким образом, оно соответствует устойчивой системе.

Уравнение (205) может быть написано в форме, обычно называемой уравнением Лондона [16]

$$E = Q - \left\{\frac{1}{2}[(\alpha-\beta)^2+(\beta-\gamma)^2+(\gamma-\alpha)^2]\right\}^{1/2}, \qquad (206)$$

где

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2, \quad \beta = \beta_1 + \beta_2 \quad \text{и} \quad \gamma = \gamma_1 + \gamma_2.$$

Кулоновская и обменная (резонансная) энергии. Величины, входящие в уравнения (205) и (206), можно рассматривать также и под другим углом зрения. Пусть два из рассматриваемых электронов, например c и d, находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга и от a и b; тогда выражение для энергии электронной пары ab

* Символы α и β, которые здесь применяются, не следует смешивать с такими же символами, которые раньше употреблялись для обозначения спинов.

должно содержать вместо Q в уравнении (205) кулоновский член A для притяжения между a и b, а из обменных интегралов остается только α_1, равный (ab). Таким образом, уравнение (205) сводится к выражению

$$E_{ab} = A_1 + \alpha_1. \qquad (207)$$

Подобное же соотношение $E_{cd} = A_2 + \alpha_2$ может быть выведено для энергии электронов c и d в том случае, если a и b удалены в бесконечность. Аналогичные результаты можно получить и для других четырех возможных пар электронов, как это показано на рис. 3.

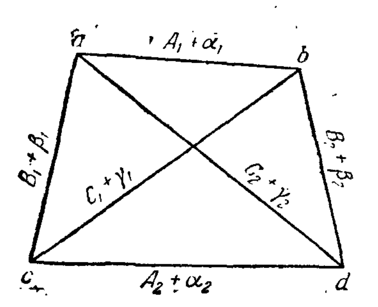


Рис. 3. Кулоновская и обменная энергии системы четырех электронов.

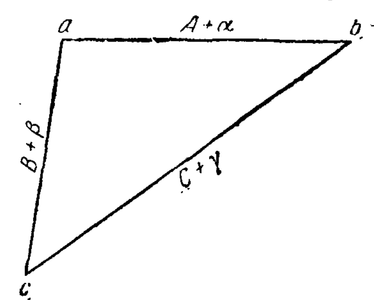


Рис. 4. Кулоновская и обменная энергии системы трех электронов.

Величины A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2 представляют собой энергию кулоновского взаимодействия различных пар электронов. В случае, когда все четыре электрона находятся вместе, в результате чего появляется шесть членов электростатического взаимодействия, общая кулоновская энергия равна Q [уравнение (205)]. Следовательно,

$$Q = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + C_1 + C_2, \qquad (208)$$

т. е. общая кулоновская энергия Q равна сумме кулоновских энергий всех отдельных пар электронов системы.

Таким образом, энергия системы двух электронов ab при отсутствии других электронов равна $A_1 + \alpha_1$, где A_1 — кулоновская энергия, а α_1 — обменная или резонансная энергия этой пары. Таким же образом, очевидно, α_2, β_1, β_2, γ_1 и γ_2 можно рассматривать как обменные или резонансные энергии электронных пар cd, ac, bd и ad соответственно, когда другие пары удалены в бесконечность *.

* Следует отметить, что величины A_1 и α_1 в уравнении (207) для *изолированной* пары атомов отличаются от величин A_1 и α_1 в уравнении (205) для системы четырех электронов, так как в первом случае не учитывается поле окружающих атомов. Другими словами, в уравнении (207) в оператор Гамильтона, стоящий под знаком каждого из интегралов, входят только члены, относящиеся к двум атомам, а в уравнении (205) — ко всем четырем [ср. уравнение (176)]. То же можно сказать о всех остальных куло-

Трехэлектронная проблема. Уравнение для энергии системы трех электронов легко можно получить из уравнения для четырехэлектронной системы, если принять, что один из электронов, например d, удален в бесконечность. В этом случае взаимное расположение электронов, изображенное на рис. 3, переходит в расположение, показанное на рис. 4, что соответствует исчезновению величин A_2, B_2, C_2 и α_2, β_2, γ_2. Если у величин A_1, B_1, C_1 и α_1, β_1, γ_1 опустить индексы, то уравнение (205) следует переписать следующим образом:

$$E = Q - \left\{\frac{1}{2}\left[(\alpha-\beta)^2+(\beta-\gamma)^2+(\gamma-\alpha)^2\right]\right\}^{1/2}. \qquad (209)$$

В этой форме оно совпадает с уравнением (206), за исключением того, что величины α, β и γ относятся теперь только к одной электронной паре, в то время как в уравнении (206) они представляли собой сумму обменных энергий двух пар. В рассматриваемом случае кулоновская энергия Q равна $A+B+C$, так как теперь возможно взаимодействие только трех пар.

Системы с числом электронов больше четырех. Хотя в этой книге будут применяться главным образом уравнения для трех- и четырех-электронных систем, тем не менее желательно кратко остановиться на проблеме пяти, шести или большего числа электронов [17]. Применяемый при этом метод в принципе не отличается от общего способа, который был уже описан (стр. 75—84). Система с нечетным числом электронов рассматривается как система, содержащая на один электрон больше, причем добавочный электрон считается удаленным в бесконечность, и, следовательно, все относящиеся к нему члены отбрасываются. Таким образом, этот метод аналогичен примененному выше методу определения энергии трехэлектронной системы. Число членов в вековом уравнении для энергии быстро возрастает с увеличением числа электронов. Так, для шестиэлектронной системы определитель, который должен быть решен, имеет пятый порядок, а для восьмиэлектронной системы — уже четырнадцатый. Устойчивое состояние системы соответствует решению, имеющему наиболее низкое отрицательное значение энергии по отношению к состоянию, в котором электроны удалены друг от друга в бесконечность.

Так как оператор Гамильтона легко может быть написан для любого числа электронов (стр. 75), то, предполагая, что собственные функции связи известны, в принципе всегда можно написать все матричные элементы оператора $\mathbf{H}$ и единичного оператора, требующиеся для решения любого векового уравнения. Однако очевидно, что с увеличением числа электронов и возрастающей сложностью как оператора Гамильтона, так и собственных функций соответствующее интегрирование становится чрезвычайно трудной задачей.

новских и обменных интегралах, входящих в уравнение (205). Это пренебрежение составляет один из недостатков полуэмпирического метода (ср. стр. 95—100). (*Прим. ред.*)

В действительности удовлетворительные решения были найдены только для одно- и двух-электронных систем H_2^+, He и H_2. Выше было показано, что энергия трех- и четырех-электронных систем выражается через кулоновскую и обменную энергии каждой электронной пары. Поэтому представляет интерес более полно рассмотреть двухэлектронную систему на примере молекулы водорода. Некоторые результаты, полученные для этой системы, можно в качестве грубого приближения применить и к другим случаям.

Молекула водорода [10, 11]. В молекуле водорода имеется два атома, каждый из которых имеет по одному $1s$-электрону. Если волновые функции этих электронов, не учитывающие спина, обозначить через a и b соответственно для первого и второго ядра, то четыре сочетания спинов приводят к четырем возможным собственным функциям:

	Полный спин
$\Psi_{\text{I}} = (a\alpha)\,(b\beta)$	0
$\Psi_{\text{II}} = (a\beta)\,(b\alpha)$	0
$\Psi_{\text{III}} = (a\alpha)\,(b\alpha)$	1
$\Psi_{\text{IV}} = (a\beta)\,(b\beta)$	—1

Эти четыре функции отвечают сингулетному и триплетному уровням, для которых полные спины соответственно равны 0 и 1, 0, —1. Так как матричные элементы, соответствующие двум состояниям с различными спинами, равны нулю, то, очевидно, Ψ_{III} и Ψ_{IV} следует рассматривать как самостоятельные функции, а Ψ_{I} и Ψ_{II} — брать в виде их линейной комбинации. На основании предыдущего (см. стр. 75—81) можно написать

$$H_{\text{I,I}} \equiv \int \Psi_{\text{I}} \mathbf{H} \Psi_{\text{I}} d\tau = (ab)\,|H|\,(ab), \qquad (210)$$

$$H_{\text{II,II}} \equiv \int \Psi_{\text{II}} \mathbf{H} \Psi_{\text{II}} d\tau = (ab)\,|H|\,(ab), \qquad (211)$$

где через $(ab)\,|H|\,(ab)$ обозначен интеграл $\int (a_1 b_2)\,\mathbf{H}\,(a_1 b_2)\,d\tau$. Эти матричные элементы содержат только кулоновские члены. Если собственные функции a и b нормированы, то

$$\Delta_{\text{I,I}} \equiv \int \Psi_{\text{I}} \Psi_{\text{I}}\, d\tau = 1, \qquad (212)$$

$$\Delta_{\text{II,II}} \equiv \int \Psi_{\text{II}} \Psi_{\text{II}}\, d\tau = 1. \qquad (213)$$

Далее

$$H_{\text{I,II}} = H_{\text{II,I}} = -(ab)\,|H|\,(ba) \qquad (214)$$

и

$$\Delta_{\text{I,II}} = \Delta_{\text{II,I}} = -(ab)\,|1|\,(ba) = S^2, \qquad (215)$$

где $(ab)|H|(ba)$ — обменный интеграл $\int(a_1b_2)\,\mathrm{H}(a_2b_1)\,d\tau$, а $(ab)|1|(ba)$ — соответствующий матричный элемент единичного оператора, т. е. $\int(a_1b_2)(a_2b_1)\,d\tau$, который был обозначен через S^2.

Вековое уравнение для энергии с учетом состояний I и II в соответствии с вариационным методом или согласно первому приближению метода возмущений имеет вид

$$\begin{vmatrix} H_{\mathrm{I,I}}-\Delta_{\mathrm{I,I}}E & H_{\mathrm{I,II}}-\Delta_{\mathrm{I,II}}E \\ H_{\mathrm{II,I}}-\Delta_{\mathrm{II,I}}E & H_{\mathrm{II,II}}-\Delta_{\mathrm{II,II}}E \end{vmatrix}=0, \tag{216}$$

или

$$\begin{vmatrix} H_{\mathrm{I,I}}-E & H_{\mathrm{I,II}}-S^2E \\ H_{\mathrm{I,II}}-S^2E & H_{\mathrm{I,I}}-E \end{vmatrix}=0, \tag{217}$$

где $H_{\mathrm{I,I}}$, $H_{\mathrm{II,II}}$, $H_{\mathrm{I,II}}$ и S^2 имеют вышеприведенные значения.

Два решения этого уравнения выражаются следующим образом:

$$E_1=\frac{H_{\mathrm{I,I}}+H_{\mathrm{I,II}}}{1+S^2}, \tag{218}$$

$$E_2=\frac{H_{\mathrm{I,I}}-H_{\mathrm{I,II}}}{1-S^2}. \tag{219}$$

Следует отметить, что решения двух вековых уравнений первого порядка, содержащих Ψ_{III} и Ψ_{IV}, совпадают с (219) и, таким образом, E_2 есть энергия триплетного состояния, а E_1 — сингулетного. Из сказанного ранее (стр. 81) ясно, что $H_{\mathrm{I,I}}$ представляет собой кулоновский интеграл, а $H_{\mathrm{I,II}}$ — обменный (резонансный) интеграл. Следовательно, уравнения (218) и (219) могут быть написаны в форме, аналогичной уравнению (205):

$$E=\frac{A\pm\alpha}{1\pm S^2}, \tag{220}$$

где A представляет собой кулоновскую и α — обменную (резонансную) энергию. Если бы S^2 было нулем, что имеет место при условии ортогональности собственных функций, как это было принято при выводе уравнения (205), то уравнение (220) совпало бы с выражением, к которому сводится уравнение (205) в случае, если электроны c и d удалены в бесконечность, т. е. когда β и γ равны нулю.

Для оценки E_1 и E_2 необходимо знать гамильтоновский оператор для системы двух водородных атомов, состоящей из двух электронов и двух ядер, а также собственные функции a_1b_2 и a_2b_1 [ср. уравнения (210), (211), (214) и (215)]. Из уравнения (176) для указанного оператора находим

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-(V_{\mathrm{A}}+V_{\mathrm{B}})+V_0, \tag{221}$$

где ∇_1^2 и ∇_2^2 — операторы Лапласа, соответствующие координатам электронов 1 и 2, и

$$V_{\mathrm{A}}=\frac{\mathcal{E}^2}{r_{\mathrm{A}_1}}+\frac{\mathcal{E}^2}{r_{\mathrm{A}_2}};\quad V_{\mathrm{B}}=\frac{\mathcal{E}^2}{r_{\mathrm{B}_1}}+\frac{\mathcal{E}^2}{r_{\mathrm{B}_2}};\quad V_0=\frac{\mathcal{E}^2}{r_{\mathrm{AB}}}+\frac{\mathcal{E}^2}{r_{12}}. \tag{222}$$

Смысл различных r указан на рис. 5, где A и B — два водородных ядра, а 1 и 2 — электроны.

Собственные функции a_1b_2 и a_2b_1 равны произведениям орбитальных функций $1s$-электронов водородного атома. Эти функции имеют вид $(\pi a_0^3)^{-1/2}e^{-r/a_0}$, где r — расстояние от электрона до ядра, а a_0 — радиус нормальной боровской орбиты, т. е. $h^2/4\pi^2m\mathcal{E}^2=0{,}53$ Å. Таким образом,

$$a_1b_2=\frac{1}{\pi a_0^3}\,e^{-(r_{A_1}+r_{B_2})/a_0}, \tag{223}$$

$$a_2b_1=\frac{1}{\pi a_0^3}\,e^{-(r_{A_2}+r_{B_1})/a_0}. \tag{224}$$

В первом случае принимается, что электрон 1 связан с ядром A, а электрон 2 связан с ядром B. Во втором случае, наоборот, 2 связан с A, а 1 с B.

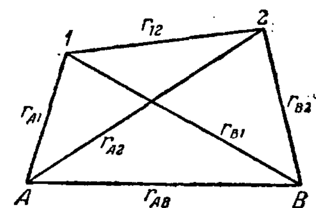


Рис. 5. Расстояния в молекуле водорода между ядрами (A и B) и электронами (1 и 2).

Соотношение между кулоновской и обменной энергиями. При вычислении энергий E_1 и E_2 по уравнениям (218) и (219) при различных расстояниях между ядрами можно воспользоваться четырьмя волновыми уравнениями Шредингера для каждого из электронов, связанного либо с одним, либо с другим ядром:

$$\nabla_1^2a_1+\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(E_0+\frac{\mathcal{E}^2}{r_{\mathrm{A}_1}}\right)a_1=0, \tag{225}$$

и подобными же уравнениями для орбитальных функций b_1, a_2 и b_2, где E_0 означает энергию водородного атома. Однако при подобных вычислениях приходится иметь дело с большим числом очень сложных интегралов. Первую успешную попытку решения этой задачи на основе работы Гейтлера и Лондона сделал Сугиура [18]. На основе его вычислений можно определить E_1-2E_0 и E_2-2E_0 как функции r_{AB}. Так как $2E_0$ — энергия двух отдельных водородных атомов, то эти величины представляют собой потенциальные энергии двух возможных состояний системы двух сближенных атомов водорода, за вычетом энергии разъединенных атомов. Если последнюю энергию произвольно принять за начало отсчета, то E_1 и E_2 будут давать энергию взаимодействия атомов. Так как величины A, α и S^2 известны как функции междуядерного расстояния, то можно определить в отдельности кулоновскую и обменную (резонансную) энергии. Полученные таким образом результаты представлены на рис. 6 [19].

Из этих расчетов, во-первых, было найдено, что устойчивым состоянием молекулярного водорода является сингулетное состояние, энергия которого определяется величиной E_1. Триплетное состояние, существование которого подтверждается спектроскопическими данными, всегда неустойчиво по отношению к атомам водорода. Во-вторых, из расчетов следовало, что минимум на кривой потенциальной энергии для сингулетного состояния соответствует расстоянию между ядрами, равному 0,80 Å, а отрицательная потенциальная энергия при этом равна 74 *ккал*. Эти данные представляют собой соответственно равновесное расстояние между ядрами и энергию диссоциации молекулярного водорода и удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными: 0,74 Å и 108,9 *ккал*.

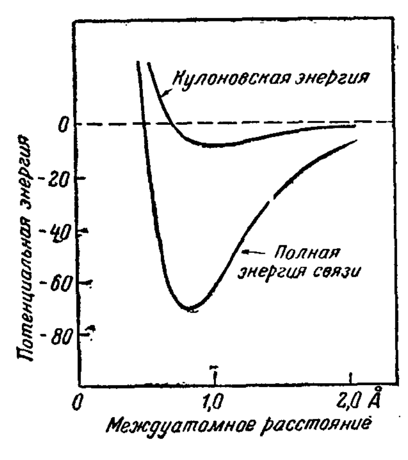


Рис. 6. Полная энергия связи и кулоновская энергия молекулы H_2 в сингулетном состоянии (*Эйринг* и *Поляньи*, согласно вычислениям *Сугиура*).

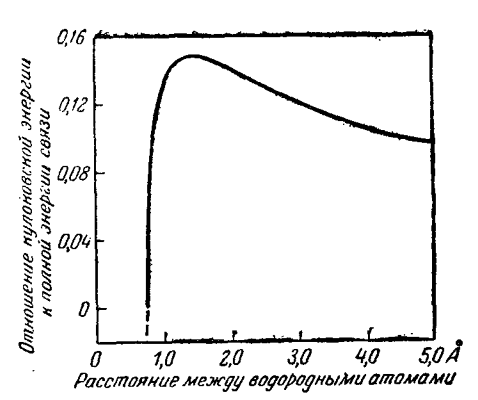


Рис. 7. Доля кулоновской энергии в молекуле H_2 (*Гиршфельдер* и *Дэниельс*).

Из рис. 6 также следует, что при расстояниях между атомами, превышающих примерно 0,80 Å, кулоновская энергия составляет лишь малую долю энергии связи молекулы водорода. Поэтому можно считать, что связь двух водородных атомов обусловлена в значительной степени так называемой обменной или резонансной энергией. Доля кулоновской энергии, очевидно, зависит от расстояний между ядрами. Кривая на рис. 7 показывает изменение величины

$$\rho = \frac{\text{кулоновская энергия}}{\text{полная энергия связи}}, \qquad (226)$$

вычисленной по данным Сугиура для молекулы водорода, в зависимости от расстояния между атомами. При междуатомном расстоянии, превышающем 0,8 Å, можно считать, что кулоновская энергия

составляет 10—15% полной энергии связи молекулы водорода, т. е. отношение $A/(A+\alpha)$ [см. уравнение (220)] равно примерно 0,1—0,15.

Возникает вопрос, можно ли для упрощения вычисления энергии по уравнениям (206) и (209) принять то же самое значение для отношений $A/(A+\alpha)$; $B/(B+\beta)$; $C/(C+\gamma)$ и т. д. В главе III мы будем пользоваться предположением, что это отношение приблизительно постоянно для ряда двухатомных молекул, однако необходимо помнить о приближенном характере этого допущения.

Из рис. 7 следует, что ρ быстро убывает по мере того, как атомы водорода приближаются к положению равновесия, и при некотором расстоянии обращается в нуль. Как видно из рис. 6, последнее обстоятельство обусловлено обращением в нуль кулоновской энергии, вследствие чего вся энергия связи в этой точке является обменной. Причина этого, повидимому, заключается в том, что отталкивание, обязанное кулоновским силам, начинает сказываться раньше, чем отталкивание, обусловленное обменными силами. Возможно, однако, что междуядерное расстояние, при котором это имеет место, в действительности значительно меньше, чем то, которое следует из вычислений Сугиура.

Как это можно было видеть выше, последние приводят лишь к приблизительно правильным величинам энергии диссоциации и равновесного расстояния между атомами в молекуле водорода.

Следует упомянуть, что некоторые авторы [20] высказывали сомнение в значении понятия обменной энергии, которая, как было здесь допущено, составляет столь важную часть полной энергии связи. Применяя подходящие собственные функции, при помощи вариационного метода можно найти величину энергии молекулы водорода, которая находится в хорошем согласии с найденной экспериментально, причем вычисление не содержит ничего похожего на обменные интегралы того типа, который был рассмотрен выше [21].

Следует, однако, подчеркнуть, что если бы эта критика была справедлива в случае водородной молекулы, то она была бы применима также ко многим задачам структурной химии, в которых концепция резонанса оказалась столь ценной.

Принимая в настоящей книге, что обменная или резонансная энергия составляет существенную часть полной энергии связи, необходимо проверить, остается ли доля кулоновской энергии, вычисляемая согласно Гейтлеру-Лондону и Сугиура для молекулы водорода, одинаковой для всех двухатомных молекул. Повидимому, можно считать установленным, что для s-электронов дробь ρ в уравнении (226) возрастает с увеличением главного квантового числа n. Кулоновская энергия остается почти постоянной, а резонансная энергия быстро уменьшается при увеличении n. Приближенные значения ρ для двухатомных молекул, вычисленные для разных главных квантовых чисел и междуатомных расстояний, превышающих равновесные, представлены в табл. 4 [22].

Таблица 4

Доля кулоновской энергии для различных квантовых чисел

n	1	2	3	4
ρ	0,12	0,22	0,32	0,40

Следует заметить, что приведенные здесь данные относятся к связи, образованной двумя s-электронами. В случае двух p-электронов получаются совершенно отличные результаты. Повидимому, при этих условиях кулоновская составляющая является гораздо более важной, а обменная энергия сравнительно мала [23].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II

1. A. H. Compton, Phys. Rev., **21**, 483 (1932); **22**, 409 (1923).
2. W. Heisenberg, Z. Physik, **43**, 172 (1927).
3. L. de Broglie, Ann. Phys. [10] **3**, 22, (1925).
4. E. Devisson, L. H. Germer, Phys. Rev., **30**, 707 (1927).
5. G. P. Thomson, Nature **119**, 890 (1927); Proc. Roy. Soc. **117, A**, 600 (1928).
6. E. Schrödinger, Ann. Physik, **79**, 361 (1926); см. там же, **79**, 489; **80**, 437; **81**, 109 (1926).
7. Ср. V. Rojansky, „Introductory Quantum Mechanics", Prentice-Hall, Inc., 1938.
8. G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, Naturwissenschaften **13**, 953 (1925); Nature, **117**, 264 (1926).
9. W. Pauli, Z. Physik, **31**, 765 (1925).
10. W. Heitler, F. London, Z. Physik, **44**, 455 (1927).
11. J. C. Slater, Phys. Rev., **38**, 1109 (1931).
12. H. Eyring, G. E. Kimball, J. Chem. Phys., **1**, 239 (1933).
13. G. Rumer, Göttinger Nachr., 371 (1932). См. также H. Eyring, C. E. Sun, J. Chem. Phys., **2**, 229 (1934).
14. См., например, L. Pauling, E. B. Wilson, „Introduction to Quantum Mechanics", гл. VI, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1935; S. Dushman „Elements of Quantum Mechanics", John Wiley, Son Inc. (1938); Д. И. Блохинцев, „Введение в квантовую механику", ОГИЗ (1944).
15. Ср. H. Eyring, G. E. Kimball, J. Chem. Phys. **1**, 626 (1933).
16. F. London, „Probleme der modernen Physik" (Sommerfeld Festschrift), стр. 104, 1928; Z. Elektrochem., **35**, 552 (1929).
17. A. Sherman, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2661 (1932); G. E. Kimball, H. Eyring, ibid, **54**, 3876 (1932); A. Sherman, C. E. Sun, H. Eyring, J. Chem. Phys., **3**, 49 (1935); Eyring, Kimball — сноска 12.
18. Y. Sugiura, Z. Physik, **45**, 484 (1937).
19. H. Eyring, M. Polanyi, Z. physik. Chem., **B 12**, 279 (1931).
20. A. S. Coolidge, H. M. James, J. Chem. Phys., **2**, 811 (1934).
21. H. M. James, A. S. Coolidge, там же, **1**, 825 (1933).
22. J. H. Bartlett, W. H. Furry, Phys. Rev., **38**, 1615 (1931); N. Rosen, S. Ikehara, там же, **43**, 5 (1933).
23. J. H. Bartlett, там же, **37**, 507 (1931).

Глава III

ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

В настоящее время общепринято, что почти все процессы, протекающие с конечной скоростью, в частности химические реакции, требуют энергии активации, представляющей собой минимальное количество энергии, которое система должна приобрести, чтобы претерпеть соответствующее изменение. В этой главе на примере химических реакций, в которых участвуют три или четыре атома, мы покажем, какую важную роль играет энергия активации в химических превращениях, а также рассмотрим природу активированного состояния.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Кривые потенциальной энергии и активированное состояние. Рассмотрим реакцию между атомом X и молекулой YZ

$$X + YZ = XY + Z.$$

Атомы Y и Z в молекуле YZ соединены простой связью, т. е. при помощи пары электронов, имеющих противоположные спины. Предполагается, что атом X имеет один неспаренный электрон. По мере приближения атома X к молекуле YZ взаимодействие между тремя электронами приводит к уменьшению обменной энергии, в результате чего притяжение между Y и Z уменьшается, и атомы стремятся к разъединению. Дальнейшее приближение X к YZ приводит, таким образом, к увеличению потенциальной энергии системы, обусловленному возрастанием отталкивания между X и YZ и уменьшением притяжения между Y и Z. Наконец, достигается точка, когда атом Z начинает отталкиваться, и может начаться реакция

$$X + YZ = XY + Z.$$

Если атом X приблизится к атому Y настолько, что их будет разделять лишь нормальное междуатомное расстояние, то атом Z оттолкнется, и потенциальная энергия системы уменьшится.

Изменение потенциальной энергии при этом процессе может быть качественно представлено кривой, изображенной на рис. 8. Очевидно, прежде чем система X+YZ превратится в систему XY+Z, т. е. прежде чем произойдет реакция, реагирующие вещества должны приобрести энергию, соответствующую максимуму кривой, или, выражаясь образно, система должна „преодолеть энергетический барьер". Разность между энергией начального состояния и энергией максимума кривой, т. е. высота барьера, представляет собой энергию активации процесса E.

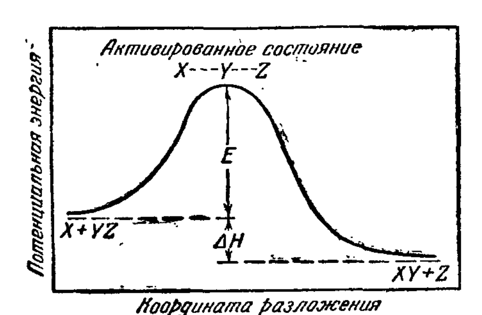


Рис. 8. Изменение потенциальной энергии в течении реакции X+YZ=XY+Z.

Конфигурация атомов X—Y—Z в точке максимума носит название „активированного состояния" или „активированного комплекса" реакции; при этом атомы расположены друг по отношению к другу таким образом, что Y может быть связан либо с X, либо с Z, и малейшее смещение может привести либо к реакции с образованием XY и Z, либо к возврату в исходное состояние.

Кривой потенциальной энергии, изображенной на рис. 8, можно пользоваться также при рассмотрении обратной реакции

$$XY + Z = X + YZ.$$

Активированное состояние в этом случае то же самое, что и для реакции между X и YZ, так что при этом должен пересекаться тот же самый барьер. Высота барьера по отношению к начальному состоянию равна теперь $E + \Delta H$, где ΔH — разница в теплосодержании между XY и Z, с одной стороны, и X и YZ — с другой, т. е. представляет собой теплоту реакции при постоянном давлении*. Из рис. 8 видно, что для эндотермической реакции, например

$$XY + Z = X + YZ,$$

энергия активации должна быть по меньшей мере равна поглощенной теплоте реакции. Этим объясняется тот факт, что эндотермические реакции имеют относительно высокие энергии активаций и, следовательно, обычно протекают медленнее, чем экзотермические.

* Этот результат применим, когда скорости реакций выражены в единицах давления; если пользоваться единицами концентрации, ΔH следует заменить на ΔE, представляющее собой увеличение внутренней энергии.

Химические реакции как взаимодействие между электронами. Описанный выше механизм активации основывается главным образом на взглядах Лондона[1], который предположил, что многие химические реакции являются по своему характеру „адиабатическими" * и что уравнения (206) и (209), выведенные в гл. II для трех- и четырехэлектронной проблем, могут быть применимы для приближенной оценки потенциальной энергии системы из трех или четырех реагирующих атомов при различных междуатомных расстояниях.

Предположим, что атомы W и X в молекуле WX связаны простой связью, образованной парой s-электронов. Предположим далее, что такой же тип связи существует в другой молекуле YZ, которая реагирует с WX согласно уравнению

$$WX + YZ = XY + WZ,$$

и продукты реакции также имеют подобные простые связи. Так как и здесь не происходит изменения квантовых чисел четырехвалентных электронов, участвующих в реакции, то можно считать, что изменение потенциальной энергии в течение реакции вызвано перераспределением четырех s-электронов. Таким же способом можно показать, что реакция между X и YZ в основном касается трех s-электронов, и, следовательно, вычисление изменения потенциальной энергии, обусловленного приближением X к YZ и отталкиванием Z, можно рассматривать как трехэлектронную задачу.

Система трех атомов. Предположим, что три атома X, Y и Z, участвующие в реакции X+YZ=XY+Z, расположены произвольно, как показано на рис. 9, причем r_1, r_2 и r_3 означают расстояния между X и Y, Y и Z и X и Z соответственно. Если r_2 и r_3 достаточно велики, т. е. если Z удален на значительное расстояние, то потенциальная энергия системы становится равной потенциальной энергии молекулы XY, в которой атомы находятся на расстоянии r_1 друг от друга. Пусть энергия в этом состоянии равняется $A + \alpha$, где A представляет собой кулоновскую, а α — обменную часть полной энергии связи (стр. 87). Подобным же образом, если X находится на значительном расстоянии, то $B + \beta$ выражает

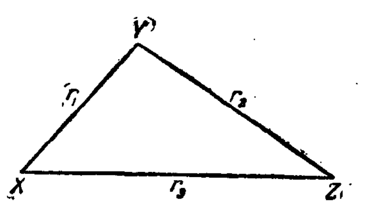


Рис. 9. Система трех атомов.

* Адиабатическим изменением называется такое, при котором имеется равновесие между электронами и ядрами при каждом положении последних и не происходит внезапных электронных переходов с одного уровня на другой. Весь процесс целиком протекает на одной поверхности потенциальной энергии. При адиабатической реакции можно пользоваться одной и той же собственной функцией для описания состояния электрона в течение всей реакции.

соответствующую энергию молекулы YZ, межатомное расстояние которой равно r_2. Если атом Y находится в бесконечности, то потенциальная энергия молекулы XZ при расстоянии между атомами r_3 равна $C+\gamma$. На основании результатов, полученных в гл. II, при заданных расстояниях между атомами потенциальная энергия системы X, Y и Z по отношению к энергии разделенных атомов может быть выражена в виде*

$$E = Q - \left\{\frac{1}{2}\left[(\alpha-\beta)^2 + (\beta-\gamma)^2 + (\gamma-\alpha)^2\right]\right\}^{1/2}, \qquad (1)$$

где Q представляет собой сумму кулоновских энергий, т. е. $A+B+C$. Если A и α, B и β, C и γ известны или могут быть вычислены для всех трех молекул XY, XZ и YZ при различных междуатомных расстояниях, как, например, для случая молекулы водорода (см. стр. 89), то, пользуясь этим уравнением, можно определить значения E для всех возможных взаимных расположений трех атомов X, Y и Z. Если при этом не наложено никаких ограничений на значения расстояний r_1, r_2, r_3, которые могут изменяться независимо друг от друга, то для графического представления результатов было бы необходимо четырехмерное пространство. К счастью, здесь можно ввести упрощения, основанные на том, что, как будет доказано ниже, система X, Y и Z обладает наименьшей потенциальной энергией в том случае, когда все три атома расположены на одной прямой**. Иначе говоря, энергия активации является наименьшей, когда X приближается к YZ вдоль линии, соединяющей атомы Y и Z, и, следовательно, реакция происходит обычно именно при этом взаимном расположении трех атомов. Поэтому при вычислении энергии системы будем предполагать линейное расположение атомов, которое изображено на рис. 10.

Рис. 10. Линейная система трех атомов.

Очевидно, что r_3 равняется сумме r_1 и r_2, так что при этих условиях независимо изменяться могут только два расстояния. Для изображения изменений потенциальной энергии в зависимости от междуатомных расстояний теперь можно воспользоваться трехмерной диаграммой, в результате чего мы получим так называемую „поверхность потенциальной энергии". Для практических целей, однако, объемную модель

* Можно считать, что уравнения (206) и (209) (гл. II) определяют потенциальную энергию систем из трех и четырех атомов соответственно. Во всех случаях разность энергий при различных расстояниях между ядрами, необходимая для вычисления энергии активации, представляет собой разность потенциальных энергий.

** Это справедливо для s-электронов, но неприменимо к случаям, когда в реакции участвуют также p-электроны (ср. стр. 223).

можно изобразить на плоскости, на которой проведены линии, соответствующие конфигурациям с равной потенциальной энергией. Подобные проекции на плоскость обычно также называют поверхностями потенциальной энергии.

Вычисление величины потенциальной энергии по уравнению (1) можно значительно упростить при помощи следующего графического построения, которое, как следует особо отметить, не зависит от взаимного расположения атомов [2] (рис. 11). Пусть длина линий LM, MN и NP, расположенных под углом в 60° друг к другу, пропорциональна величинам обменной энергии α, β и γ соответственно. Проведем линию LO перпендикулярную к NM и линию PO перпендикулярную к LO.

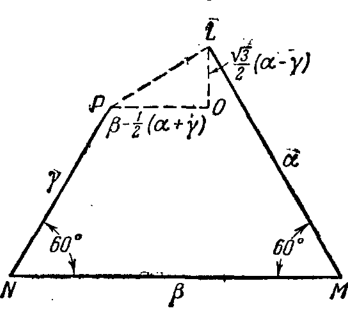


Рис. 11. Графическое определение резонансной энергии (*Олтер* и *Эйринг*).

Легко показать, что $LO = \frac{1}{2}\sqrt{3}(\alpha-\gamma)$ и $PO = \beta - \frac{1}{2}(\alpha+\gamma)$, так что

$$PL = (\alpha^2+\beta^2+\gamma^2-\alpha\beta-\beta\gamma-\alpha\gamma)^{\frac{1}{2}},$$

а это равно выражению

$$\left\{\frac{1}{2}\left[(\alpha-\beta)^2+(\beta-\gamma)^2+(\gamma-\alpha)^2\right]\right\}^{\frac{1}{2}},$$

которое входит в уравнение (1) и, таким образом, представляет собой составляющую резонансной энергии системы трех атомов*.

Чтобы PL имело наибольшее возможное значение при данных величинах LM и NM при данном способе построения, показанном на рис. 11, необходимо, чтобы NP было по возможности мало. Следовательно, обменная энергия γ для атомов X и Z должна быть невелика. Это условие соблюдается, когда расстояние r_3 между X и Z имеет наибольшую возможную величину при данных значениях r_1 и r_2, т. е. когда атом X расположен на прямой линии, соединяющей Y и Z. Отсюда следует, что резонансная энергия для системы в целом имеет наибольшее значение при линейном расположении трех атомов. Соответственно малой величине γ при этих условиях также должно иметь место уменьшение кулоновской энергии C, но это оказывает значительно меньшее влияние.

* Построение рис. 11 и вычисление PL может быть проведено при помощи подвижных линеек (Гиршфельдер и Дэниэльс — не опубликовано).

Прямым следствием линейного расположения атомов является уменьшение потенциальной энергии системы до ее наименьшего значения, иными словами — до ее наибольшего отрицательного значения. Из этого следует таким образом, что для реакций между X и YZ наиболее низкий энергетический барьер, соответствующий активированному состоянию, достигается, когда X приближается к YZ по линии, соединяющей центры Y и Z.

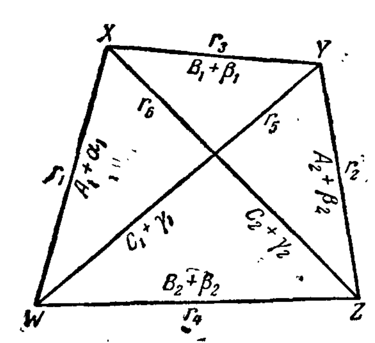


Рис. 12. Система четырех атомов.

Системы четырех атомов. Система четырех атомов W, X, Y и Z изображена на рис. 12, где четыре атома не обязательно должны быть расположены в одной плоскости. Как и ранее, энергии отдельных двухатомных молекул WX, YZ, XY, WZ, WY и XZ равны $A_1+\alpha_1$, $A_2+\alpha_2$, $B_1+\beta_1$, $B_2+\beta_2$, $C_1+\gamma_1$ и $C_2+\gamma_2$ соответственно. Как показано на стр. 85, уравнение для потенциальной энергии, обусловленной взаимодействием s-электронов всех четырех атомов при их сближении, может быть написано аналогично уравнению (1) с тем отличием, что теперь

$$Q=A_1+A_2+B_1+B_2+C_1+C_2 \qquad (2)$$

и α, β и γ заменяются на $\alpha_1+\alpha_2$, $\beta_1+\beta_2$ и $\gamma_1+\gamma_2$ соответственно. Для вычисления обменной энергии четырехатомной системы можно применить то же графическое построение, что и для случая трех атомов, но при этом следует учесть новые значения α, β и γ (см. рис. 11). Как и раньше, здесь можно показать, что энергия активации будет наименьшей при наибольшей длине отрезка PL на рис. 11. Легко заметить, что при заданных значениях $\alpha_1+\alpha_2$ и $\beta_1+\beta_2$ сумма обменных энергий $\gamma_1+\gamma_2$ будет наименьшей в том случае, если расстояния r_5 и r_6 на рис. 12 будут иметь наибольшие возможные значения при заданных значениях r_1, r_2, r_3 и r_4. Это условие выполняется, когда все четыре атома расположены в одной плоскости. Следовательно, можно принять, что если все атомы имеют по одному валентному s-электрону, то в реакции

$$WX+YZ=YX+WZ$$

наиболее часто должна встречаться плоская конфигурация активированного комплекса, и что энергию такой конфигурации можно применить для вычисления энергии активации реакции.

ПОСТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Полуэмпирический метод [3]. Первая попытка построения поверхностей потенциальной энергии и, следовательно, вычисления энергии активации из атомных и молекулярных свойств была сделана Эйрингом и Поланьи, рассмотревшими относительно простую реакцию

$$H+H_2=H_2+H,$$

соответствующую орто-пара-превращению водорода под действием атомного водорода.

Для расчета E по уравнению (1) прежде всего, очевидно, необходимо знать, каким образом энергии связи отдельных двухатомных молекул, изображаемых формулами XY, XZ и YZ, составляются из кулоновской и обменной (резонансной) энергий при различных расстояниях между атомами. В частном случае рассматриваемой реакции каждая из молекул представляет собой молекулу H_2, и казалось возможным определить кулоновскую и обменную энергии чисто теоретическим путем, пользуясь результатами Сугиура, который вычислил интегралы Гейтлера-Лондона (см. стр. 89 и рис. 6). Такой путь, однако, оказался неудовлетворительным. Это неудивительно, так как не только уравнение (1) само по себе является приближенным, но, как было показано на стр. 90, вычисления Сугиура дают для теплоты диссоциации молекулы водорода значение на 35 *ккал* меньше экспериментального. Рассмотрев различные возможности, Эйринг и Поланьи разработали следующий метод, получивший впоследствии название „полуэмпирического“.

Полная потенциальная энергия двухатомной молекулы по отношению к энергии составляющих ее атомов может быть определена из спектроскопических данных. Затем предполагается, что для всех рассматриваемых молекул при всех междуатомных расстояниях, имеющих значение для рассматриваемой реакции, кулоновская энергия составляет постоянную долю ρ от полной энергии связи. Иногда принимается в расчет также изменение доли ρ с расстоянием между атомами. Однако, хотя подобное изменение и должно происходить (стр. 91), но оно должно быть невелико при расстояниях, имеющих значение для реакции. Несмотря на то, что допущение о неизменной доле кулоновской энергии, несомненно, является приближенным, значения энергии активации, вычисленные для различных значений доли кулоновской энергии, не слишком сильно отличаются друг от друга, как будет показано в гл. V. Следовательно, представляется невероятным, чтобы, за исключением особых обстоятельств, это допущение могло привести к серьезным ошибкам, особенно вблизи активированного состояния.

Как было указано выше, полная энергия двухатомной молекулы для различных междуатомных расстояний может быть получена из спектроскопических данных. Для этого наиболее удобно воспользоваться формулой Морзе, которая дает зависимость энергии связи E двухатом-

ной молекулы от расстояния между атомами r, причем энергия разъединенных атомов принимается равной нулю:

$$E = D'\left[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}\right]. \qquad (3)$$

В этой формуле D' — теплота диссоциации молекулы плюс нулевая энергия, r_0 — равновесное междуатомное расстояние в нормальной молекуле и $a = 2\pi\omega_0(\mu/2D)^{\frac{1}{2}}$. В этом последнем выражении ω_0 означает основную частоту колебания и μ — приведенную массу молекулы. D' и ω_0 обычно выражаются в $см^{-1}$. Вообще говоря, и D', и ω_0, и расстояние r_0 могут быть определены из спектроскопических данных. Когда эти величины известны, можно рассчитать энергию двухатомной молекулы для всех расстояний между атомами. Если имеются все необходимые данные для трех молекул XY, YZ и XZ, то величины $A + \alpha$, $B + \beta$ и $C + \gamma$ можно определить для всех частных значений r_1, r_2 и r_3 при помощи уравнения (3). Если теперь, согласно сказанному выше, предположить, что кулоновская энергия составляет некоторую постоянную долю полной энергии связи, то каждую из величин A, B, C и α, β, γ можно получить отдельно. При помощи уравнения (2) и простого геометрического построения, показанного на рис. 11, или же при помощи соответствующих подвижных линеек можно легко вычислить потенциальную энергию системы при заданных значениях r_1 и r_2. Это вычисление следует повторять до тех пор, пока не получится достаточного числа точек для построения диаграммы потенциальной энергии. Так как особый интерес представляет область, примыкающая к активированному состоянию, то обычно вычисляют энергию для междуатомных расстояний, лежащих между 0,5 и 4Å.

Упрощенные поверхности потенциальной энергии [5]. Чтобы в наиболее простом виде представить основные особенности поверхностей потенциальной энергии, рассмотрим лишь такие взаимные расположения атомов, при которых расстояние между Y и Z в молекуле YZ сохраняется постоянным, а расстояние между X и Z уменьшается. Потенциальная энергия в этом случае может быть выражена как функция только одной координаты, а именно — расстояния X — Z.

Предположим, например, что в реакции между атомным и молекулярным водородом, приводящей к пара-орто-превращению, два атома в молекуле водорода сохраняют положение, которое они занимали в нормальном состоянии, а третий атом водорода приближается к ним с какой-либо стороны. Для такой трехатомной системы можно описанным выше способом рассчитать величину потенциальной энергии и построить линии равных энергий. На рис. 13* изображен результат

* На рис. 13 показана только половина диаграммы. Нижняя половина представляет собой зеркальное отражение верхней. Полная поверхность потенциальной энергии обладает цилиндрической симметрией и имеет плоскость симметрии.

подобных вычислений, полученных при допущении, что кулоновская энергия составляет 20% от полной энергии связи. Когда атом водорода, находясь сначала на большом расстоянии от молекулы, приближается к ней с любой стороны, то он первоначально притягивается ван-дер-ваальсовскими силами, но при достаточном сближении, а именно, когда атом вступает в отмеченную на диаграмме область, притяжение сменяется отталкиванием. Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы атома водорода, не превышает kT, что при обычной

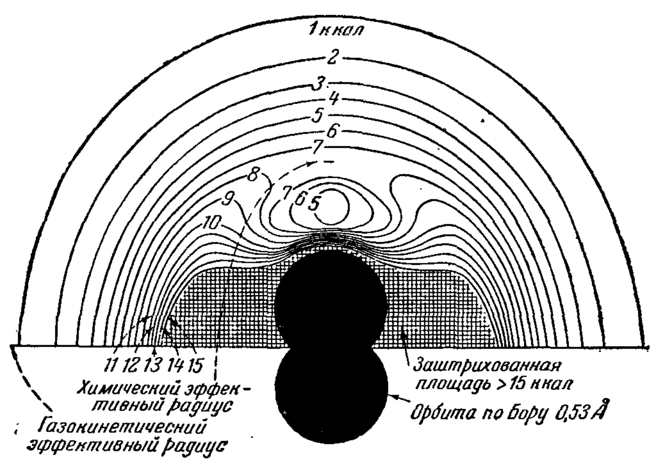


Рис. 13. Линии равной потенциальной энергии для системы, состоящей из атома водорода и жесткой молекулы водорода (*Гиршфельдер, Эйринг и Топли*).

температуре составляет несколько меньше 1 *ккал/моль*. Из этого следует, что если водородный атом, обладающий средней энергией, приближается к молекуле водорода, он должен изменить направление своего движения на обратное, когда его центр приблизится к ней на расстояние, соответствующее линии 1 *ккал*. Таким образом „газокинетический радиус“ молекулы водорода соответствует приблизительно положению, показанному на рис. 13. Эффективный „диаметр столкновения“ молекулы при обычной температуре составляет поэтому около 3Å. Атом, обладающий запасом энергии, превышающим среднюю величину, может приблизиться к молекуле на меньшее расстояние, что, как видно из диаграмм, достигается легче всего при движении атома вдоль линии, соединяющей центры ядер молекулы. Это еще раз демонстрирует установленный ранее факт, что барьер потенциальной энергии должен быть наиболее низким при условии, когда три взаимодействующих атома находятся на одной прямой.

Представляет интерес проследить судьбу атома, приближающегося к молекуле с наиболее благоприятной стороны. Потенциальная энергия

системы постепенно увеличивается, пока не достигает величины около 7,5 *ккал*, после чего она уменьшается, что свидетельствует о появлении небольшого притяжения. Очевидно, только те атомы, которые обладают энергией больше 7,5 *ккал*, соответствующей энергии активации, способны приблизиться к молекуле водорода настолько, чтобы подвергнуться некоторому притяжению. Положение, отмеченное на рис. 13 надписью „Химический эффективный радиус", соответствует высшей точке энергетического барьера и представляет собой область активированного состояния.

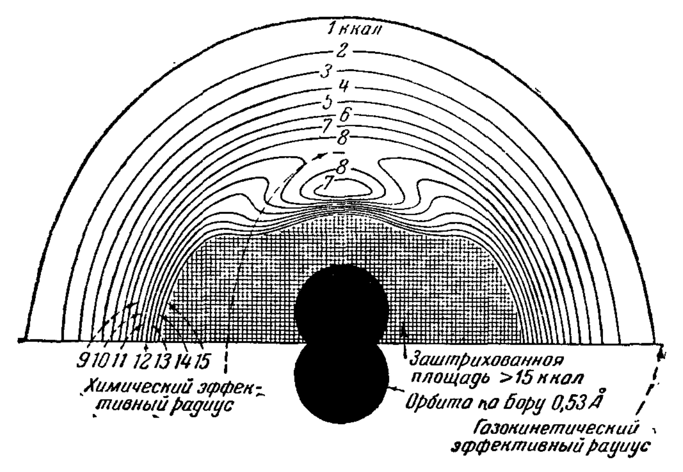


Рис. 14. Линии равной потенциальной энергии для системы, состоящей из атома хлора и жесткой молекулы водорода (*Гиршфельдер, Эйринг* и *Топли*).

При построении диаграммы (рис. 13) было сделано предположение, что расстояние между атомами в молекуле водорода остается без изменения, что, повидимому, не соответствует действительности (см., однако, стр. 153). Если приближающийся атом находится на расстоянии „химического эффективного радиуса", то два атома в молекуле раздвигаются, и образуется активированное состояние, которое можно изобразить формулой H...H...H и в котором центральный атом одинаково соединен с обоими крайними.

Следует отметить, что, согласно диаграмме, вблизи активированного состояния имеется небольшое углубление, причем его край соответствует энергии приблизительно 7,5 *ккал*, а дно — энергии меньшей 5 *ккал*. Это чашеподобное углубление на вершине барьера является общей особенностью поверхностей потенциальной энергии, и его значение будет более подробно рассмотрено ниже.

На рис. 14 изображены изоэнергетические линии для системы, состоящей из атома хлора и молекулы водорода при фиксированном рас-

стоянии между ее атомами. Из этой диаграммы можно сделать выводы, которые аналогичны сделанным для реакции между атомным и молекулярным водородом и не нуждаются в дальнейшем обсуждении. Газокинетический радиус лежит между 4 и 5Å, а кажущаяся энергия активации составляет 8,5 *ккал*.

Полная поверхность потенциальной энергии [6]. Следующим этапом исследования поверхностей потенциальной энергии является рассмотрение случая, когда не существует каких-либо ограничеиий для

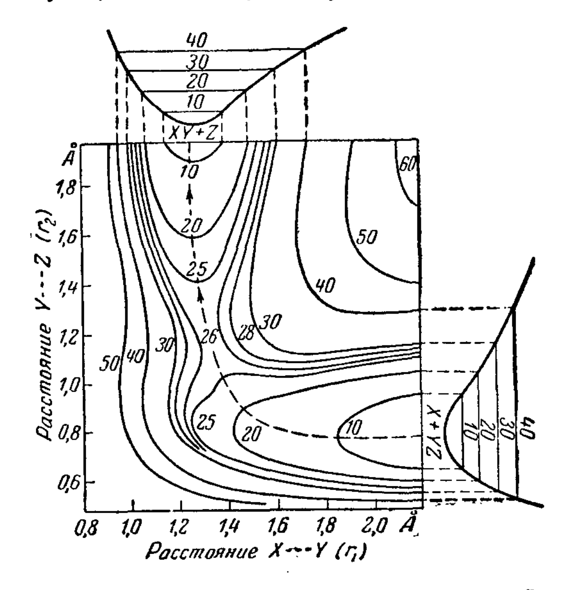


Рис. 15. Типичная поверхность потенциальной энергии для реакции между тремя атомами.

расстояний между атомами в молекуле YZ. Наиболее благоприятным условием реакции является случай, когда атом X приближается к YZ вдоль линии, соединяющей их центры, т. е. когда X, Y и Z расположены на одной прямой. Пользуясь методом, изложенным иа стр. 99, и полагая, что кулоновская энергия при всех расстояниях составляет некоторую постоянную долю полной энергии, определяемой по приближенному уравнению Морзе, можно рассчитать потенциальную энергию системы для ряда значений r_1 и r_2. Результаты такого расчета изображены в виде диаграммы (рис. 15), иа которой r_1, т. е. расстояние X — Y, отложены по оси абсцисс, а r_2, т. е. расстояние Y — Z, — по оси ординат, а линии проходят через точки с равной энергией. При этом принято, что оси координат составляют угол в 90°. На рис. 15 видны две долины, каждая из которых параллельна одной из

осей, причем эти долины разделены седловидным перевалом. На вершине перевала (седловине) иногда имеется небольшое углубление (впадина), отделенное от каждой долины небольшим барьером*. Сечение поверхности потенциальной энергии, параллельное оси r_1, при больших значениях r_2 дает обычную кривую потенциальной энергии для двухатомной молекулы X — Y. Аналогичное сечение, параллельное оси r_2, дает зависимость потенциальной энергии молекулы YZ от расстояния между атомами Y и Z.

Нижний правый участок на рис. 15 представляет собой энергию реагирующих частиц, когда Y и Z находятся на нормальном расстоянии друг от друга, а X находится далеко от Y, т. е. когда r_2 мало, а r_1 велико:

$$X \overset{r_1}{\cdots\cdots} Y \overset{r_2}{\cdot\cdot} Z.$$

Конечное состояние, когда r_1 мало, а r_2 велико, т. е.

$$X \overset{r_1}{\cdot\cdot} Y \overset{r_2}{\cdots\cdots} Z,$$

показано в левом верхнем углу диаграммы. Очевидно в процессе реакции $X + YZ = XZ + Z$ система должна перейти из состояния, соответствующего правому нижнему углу, в состояние, соответствующее верхнему левому углу поверхности потенциальной энергии. Путь, требующий минимальной энергии, показан пунктирной линией. Система проходит справа налево по дну долины, расположенной на рис. 15 горизонтально, далее движется по ложбине на вершину перевала, где попадает в неглубокую впадину, затем выходит из нее и, наконец, по другому склону спускается в долину, расположенную на рисунке вертикально, параллельно оси ординат.

Рассматривая путь реакции, т. е. пунктирную линию на рис. 15, можно определить относительные расположения трех атомов в течение реакции. Первоначально, по мере приближения X к YZ, расстояние между Y и Z сохраняется почти неизменным. Затем, когда X подходит ближе, атомы Y и Z начинают расходиться под влиянием возрастающих сил взаимного отталкивания между X и Z. При достижении активированного состояния на вершине энергетического перевала расстояние между X и Y становится сравнимым с расстоянием между Y и Z, так что атом Y находится в положении, откуда он может притянуться либо к X, либо к Z. Если он соединяется с X, то происходит реакция.

При изображении профиля пути реакции в одной плоскости получается кривая, подобная показанной на рис. 16**. Если пренебречь

* Ср. рис. 16. (*Прим ред.*)

** Профиль реакционного пути можно получить, сделав вертикальный разрез потенциальной поверхности вдоль пути реакции (рис. 15) и развернув поверхность разреза в одну плоскость. (*Прим. ред.*)

поправкой на нулевую энергию, то высота вершины перевала по отношению к уровню исходного состояния будет представлять собой так называемую „классическую“ энергию активации* (см. стр. 94). В соответствии с этим кривые потенциальной энергии в общем случае будут иметь вид, аналогичный кривой на рис. 17. Ее концы изогнуты,

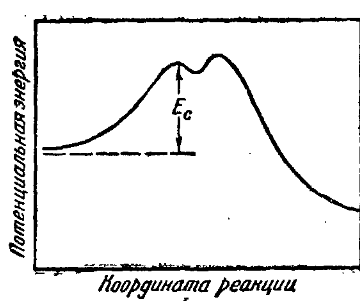


Рис. 16. Профиль пути реакции с небольшим углублением на вершине барьера. E_c — „классическая“ энергия активации.

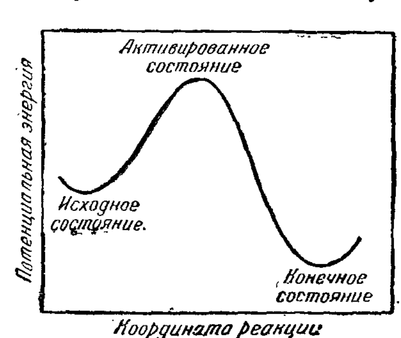


Рис. 17. Кривая потенциальной энергии. Условный метод представления изменения потенциальной энергии в течении реакции.

чтобы изобразить колебания ядер, т. е. изменения потенциальной энергии с изменением междуатомных расстояний в исходном (левом) и конечном (правом) состояниях. На диаграммах подобного типа, которые будут часто применяться в дальнейшем в этой книге, по оси ординат откладывается потенциальная энергия, а ось абсцисс является осью так называемой „координаты реакции“, которая представляет собой путь реакции, лежащий в плоскости рис. 15.

Классическая энергия активации и энергия активации с учетом нулевой энергии. При вычислении потенциальной энергии системы по уравнению Лондона принимается, что энергия разъединенных атомов равна нулю, в то время как энергия активации обычно принимается равной энергии активированного состояния по отношению к энергии исходного состояния, как это схематически изображено на рис. 18 для реакции $X + YZ = XY + Z$. Потенциальная энергия активированного состояния, определяемая по уравнению (1), обозначена через E. „Классическая“ энергия активации при абсолютном нуле, представляющая собой разность потенциальных энергий низших уровней активированного и исходного состояний, без учета нулевых энергий, обозначена через E_c. Очевидно, сумма $E + E_c$ численно равна D', представляющему собой теплоту диссоциации YZ плюс энергию нулевого состояния (ср. стр. 100). Истинная энергия активации E_0 при абсолютном нуле

* Величина, названная здесь „классической“ энергией активации, относится к 0°K.

представляет собой, как показано на рис. 18, разность между энергиями низших колебательных уровней в активированном и исходном состояниях.

Нулевая энергия, соответствующая колебанию с частотой ν, приближенно равна $\frac{1}{2}h\nu$ (на молекулу), где h — постоянная Планка. Отсюда следует, что при отсутствии взаимодействия между колебательными степенями свободы

$$E_0 = E_c + \sum \frac{1}{2} h\nu_a - \sum \frac{1}{2} h\nu_i,$$

где ν_a и ν_i представляют собой частоты в активированном и исходном состояниях соответственно. Частоты колебаний реагирующих веществ в общем известны, а частоты колебаний в активированном комплексе определяются при помощи поверхности потенциальной энергии по описанному ниже способу.

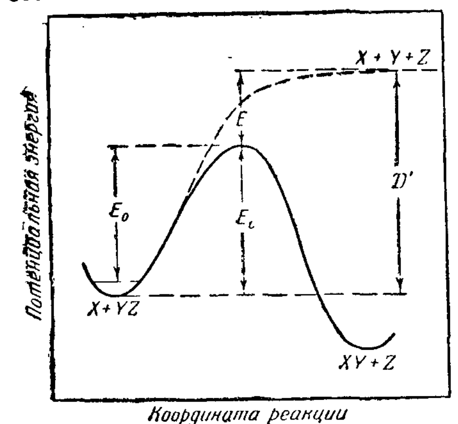


Рис. 18. „Классическая" и „истинная" энергии активации. Нулевая энергия активированного состояния не показана.

Следует заметить, что рассматриваемые здесь энергии активации, как уже было сказано в гл. I, не вполне тождественны получаемым опытным путем. Расхождение, зависящее от разности в теплоемкостях активированного и исходного состояний, мало, и его можно пока не учитывать. Этот вопрос более подробно рассматривается в гл. IV.

Последовательные реакции. При рассмотрении последовательных реакций не возникает никаких новых проблем, потому что каждая стадия имеет собственную поверхность потенциальной энергии, не зависящую от других. Однако при рассмотрении кривых потенциальной энергии появляются некоторые вопросы, представляющие особый интерес.

Предположим, что имеются четыре последовательных стадии, из которых, например, третья требует наибольшей энергии активации. Кривую потенциальной энергии полной реакции можно изобразить, как показано на рис. 19, причем четыре потенциальных барьера обозначены буквами A, B, C и D. Энергии активации каждой отдельной стадии равны E_A, E_B, E_C и E_D. Энергия активации полной реакции, равная E, представляет собой энергию, которую необходимо сообщить реагирующим веществам R, для того чтобы они могли преодолеть

наивысший барьер, отделяющий их от конечного состояния P. Степень участия промежуточных веществ реакции P_A, P_B и P_C в равновесии зависит от разности наименьших значений потенциальных энергий этих веществ, с одной стороны, и реагирующих R — с другой. Если минимум потенциальной энергии промежуточного вещества, например P_A, лежит ниже, чем реагирующего вещества, так что реакция $R \rightarrow P_A$ экзотермична, то при равновесии будет достигнута заметная концентрация вещества P_A. В других случаях, как например P_B, количество промежуточного вещества может быть мало́.

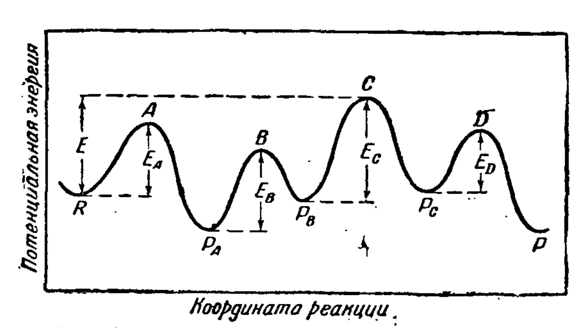


Рис. 19. Кривая потенциальной энергии для последовательных реакций.

Следует отметить, что, согласно классическим представлениям, рассматриваемая реакция должна была бы пройти полный путь вдоль кривой потенциальной энергии через все промежуточные стадии. Однако для излагаемой в настоящей книге теории характерно, что для осуществления реакции необходимо преодоление наивысшего потенциального барьера и что наличие промежуточных стадий не имеет большого значения, за исключением тех случаев, когда промежуточная стадия содержит заметную долю общего количества молекул и может таким образом играть роль начального состояния. Системы, переходя через наивысший барьер, не обязательно должны пройти через все промежуточные состояния.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Приведение кинетической энергии к диагональному виду. Пользуясь поверхностями потенциальной энергии, можно получить некоторые сведения о механизме реакций, а именно о распределении колебательной и поступательной энергий системы. Если мы расположим оси координат под некоторым определенным углом друг к другу так, чтобы внутренняя кинетическая энергия содержала только „диагональные члены", т. е. квадраты скоростей, то „движение" реагирующей системы может быть уподоблено движению частицы или материальной

точки, скользящей без трения по поверхности под влиянием силы тяжести. Под термином „движение“ здесь, собственно говоря, подразумевается процесс взаимного превращения кинетической и потенциальной энергии системы, которое можно сравнить с аналогичным превращением энергии при скольжении материальной точки по наклонной поверхности.

Строго говоря, эта аналогия неполная, так как движение материальной точки по поверхности (в данном случае — поверхности потенциальной энергии) является трехмерным, тогда как междуатомные расстояния на диаграмме отложены по осям координат в плоскости рисунка. Для получения полного соответствия следовало бы расстояния измерять на самой поверхности, а не на плоскости рисунка, однако это расхождение невелико и в дальнейшем учитываться не будет.

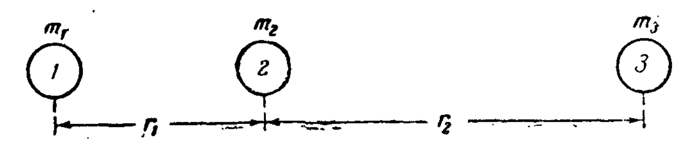


Рис. 20. Система трех частиц, лежащих на прямой линии.

Начнем с рассмотрения простейшего случая — системы из трех атомов. Для построения поверхности потенциальной энергии с указанными выше свойствами угол между осями координат, вдоль которых отложены расстояния между атомами X и Y и между Y и Z, должен определяться из условия, чтобы кинетическая энергия материальной точки, выраженная через соответствующие прямоугольные координаты, представляла собой сумму двух чисто квадратичных членов, без „перекрестных“ членов. Иначе говоря, необходимо, чтобы кинетическая энергия могла быть выражена в виде $\frac{1}{2}m\dot{x}^2+\frac{1}{2}m\dot{y}^2$, где m представляет собой массу системы, а x и y являются прямоугольными координатами, соответствующими действительным координатам на поверхности потенциальной энергии.

Рассмотрим общий случай трех расположенных на одной прямой частиц с массами m_1, m_2 и m_3. Расстояние между m_1 и m_2 обозначим через r_1, а расстояние между m_2 и m_3 — через r_2 (рис. 20). Внутренняя кинетическая энергия системы T относительно ее центра тяжести равна

$$T=\frac{1}{2}\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\dot{r}_1^2+\frac{1}{2}\frac{(m_1+m_2)\,m_3}{m_1+m_2+m_3}\left(\dot{r}_2+\frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{r}_1\right)^2, \qquad (4)$$

где первый член выражает энергию частиц 1 и 2 друг относительно друга, а второй член — энергию двух частиц 1 и 2 относительно частицы 3. После упрощения формула (4) принимает вид:

$$T=\frac{1}{2M}\left[m_1(m_2+m_3)\dot{r}_1^2+2m_1m_3\dot{r}_1\dot{r}_2+m_3(m_1+m_2)\dot{r}_2^2\right], \qquad (5)$$

где

$$M=m_1+m_2+m_3.$$

Будем откладывать значения r_1 и r_2 по осям косоугольных координат, как показано на рис. 21. Тогда

$$r_1=x-y\,\mathrm{tg}\,\theta \qquad (6)$$

и

$$r_2=cy\cdot\sec\theta, \qquad (7)$$

где x и y представляют собой прямоугольные координаты, соответствующие r_1 и r_2/c, а c — постоянный множитель. Подставляя эти значения r_1 и r_2 в уравнение (5), можно показать, что для исчезновения недиагональных членов, содержащих произведение r_1, r_2, необходимо, чтобы

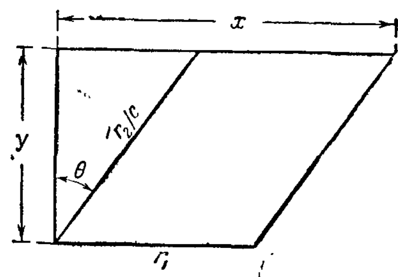


Рис. 21. Построение поверхности потенциальной энергии в косоугольных координатах.

$$\sin\theta=\frac{cm_3}{m_2+m_3}. \qquad (8)$$

Это выражение определяет условие приведения кинетической энергии к диагональному виду. Далее, вторым условием того, чтобы систему из трех атомов можно было представить в виде шарика, катящегося по поверхности, является требование, чтобы коэфициенты при x и y в выражении для кинетической энергии были равны друг другу. Это условие определяет константу c:

$$c=\left[\frac{m_1(m_2+m_3)}{m_3(m_1+m_2)}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что

$$\sin\theta=\left[\frac{m_1m_3}{(m_1+m_2)(m_2+m_3)}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (10)$$

При помощи значений c и $\sin\theta$, определяемых уравнениями (9) и (10), находим

$$T=\frac{1}{2}m\dot{x}^2+\frac{1}{2}m\dot{y}^2, \qquad (11)$$

где

$$m=\frac{m_1(m_2+m_3)}{M}. \qquad (12)$$

Таким образом, искомые условия определяются уравнениями (9) и (10). Последнее из них определяет угол между осями координат, а первое определяет переводный множитель, указывающий, во сколько раз следует изменить масштаб прямоугольных координат для перехода к r_2 [уравнение (7)]. Если m_1, m_2 и m_3 равны между собой, как, например, в случае реакции $H + H_2 = H_2 + H$, то θ равняется 30° и угол между осями должен быть равен 60°. Множитель c равен 1, и поэтому r_1 и r_2 можно непосредственно откладывать вдоль обеих осей. Случай прямоугольных координат, когда $\theta = 0$, имеет место только, если отношение m_1/m_2 или m_3/m_2 мало. Однако коэфициент c всегда отличен от единицы, за исключением случая, когда $m_1/m_3 = 1$. Так, например, для реакции $H + Br_2 = HBr + Br$ приближенно можно применить прямоугольные координаты, но множитель c при этом будет значительно отличаться от единицы.

Взаимное превращение поступательной и колебательной энергий [8]. Рассмотрим сначала в общем виде некоторые применения поверхностей потенциальной энергии, приведенных к диагональному виду описанным выше способом.

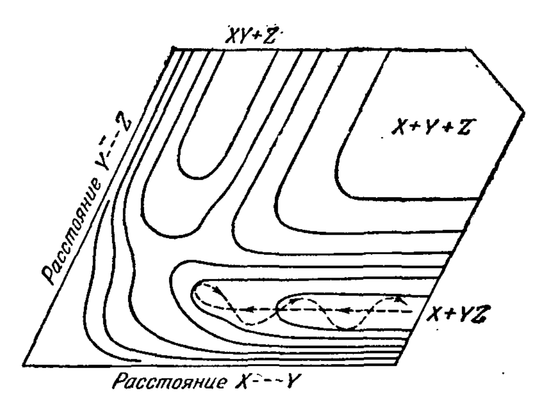


Рис. 22. Взаимное превращение относительной поступательной и колебательной энергий.

Предположим, что материальная точка или частица, представляющая исходную систему $X + YZ$, двигается вдоль долины параллельно оси абсцисс справа налево. Так как система не имеет поперечного движения, то вначале она не будет обладать колебательной энергией, а будет иметь только кинетическую энергию поступательного движения частицы X по отношению к молекуле YZ. Когда притяжение между X и Y относительно невелико, долина в конце должна круто подниматься вверх. Если, как обычно, ложбина, вдоль которой пролегает путь реакции, несколько искривлена, то частица отразится и начнет двигаться зигзагообразно в обратном направлении (рис. 22). Это означает, что в рассматриваемых условиях, в результате тесного сближения или „столкновения“ атома X с молекулой YZ, поступательная энергия атома X превращается в колебательную энергию YZ. Если молекула YZ в исходном состоянии имела некоторую колебательную энергию, то путь, представляющий превращение энергии при столкновении, будет иметь вид, изображенный на рис. 23. Следует отметить, что путь материальной точки вдоль поверхности потенциальной энергии является обратимым, так что при движении в направлении, противоположном показанному стрелками на рис. 22 и 23, происходит превращение колебательной энергии в энергию относительного поступательного движения.

Если имеется значительное взаимодействие между X и Y, так что поверхность потенциальной энергии имеет две глубокие долины с относительно низким энергетическим барьером, соответствующим активированному состоянию, то материальная точка, представляющая систему $X + YZ$, обладающая достаточной энергией и движущаяся по долине, параллельной оси абсцисс, легко может перейти в другую долину, т. е. может произойти реакция. Тем не менее, форма поверхности вблизи активированного состояния и исходное распределение энергии в системе $X + YZ$ могут быть такими, что поступательная энергия полностью превратится в колебательную, в результате чего материальная точка, не достигнув вершины перевала, возвратится обратно, несмотря на то, что ее общая энергия может превосходить величину, необходимую для активации. Другими словами, при этих условиях относительная поступательная энергия системы недостаточна для сближения X и YZ до расстояния, соответствующего активированному состоянию. Следует заметить, что если по другую сторону энергетического барьера ложбина, вдоль которой пролегает путь реакции, значительно искривлена, то имеется вероятность возвращения реагирующей системы обратно даже после ее перехода через энергетический перевал; это иногда является одной из причин, обусловливающих отклонение трансмиссионного коэфициента от единицы.

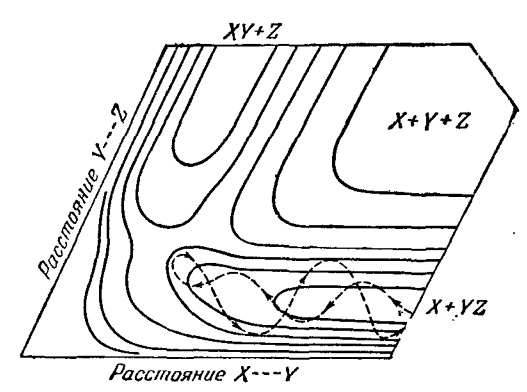


Рис. 23. Взаимное превращение энергии. Система обладает как колебательной, так и относительной поступательной энергией.

Предположим, однако, что материальная точка, представляющая реагирующую систему $X + YZ$, обладает энергией, достаточной для перехода в долину, соответствующую продуктам реакции $XY + Z$. Очевидно, что если даже первоначально имелась только поступательная энергия, т. е. если система двигалась параллельно оси абсцисс (X — Y), то во второй долине, в которую переходит система, появляется зигзагообразное движение, показывающее, что избыток поступательной энергии реагирующих веществ превратился в колебательную энергию продуктов реакции XY (рис. 24).

При правильном построении поверхности потенциальной энергии движение скользящей по ней материальной точки дает верное представление о свойствах системы. В обычных условиях молекула реагирующего вещества YZ вначале имеет некоторую колебательную энергию. Поэтому, полагая, что и материальная точка обладает эквивалентными поперечными движениями, можно считать, что ее движение в целом передает действительную картину распределения поступательной и колебательной энергий в реагирующей системе.

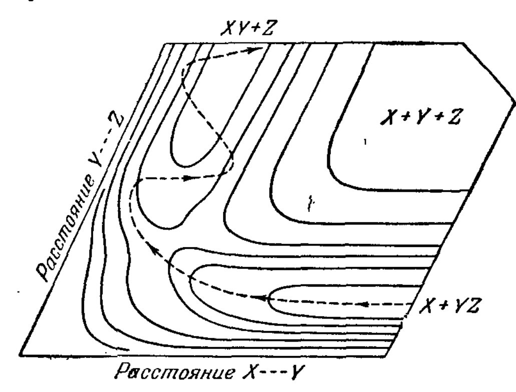


Рис. 24. Избыток поступательной энергии превращается в колебательную энергию продуктов реакции.

При помощи обращения этих операций можно определить то оптимальное соотношение между двумя формами энергии, которое должно существовать в исходной системе для того, чтобы реакция могла произойти с наименьшей затратой полной энергии. Представим себе, что материальная точка, находившаяся первоначально в покое, т. е. имевшая относительную поступательную и колебательную энергию, равную нулю, скатилась с седловины, соответствующей активированному состоянию, вниз вдоль ложбины, параллельной оси абсцисс, в долину, соответствующую реагирующим веществам. Тогда максимальная скорость зигзагообразного движения поперек ложбины определит величину колебательной энергии, а скорость движения вдоль ложбины определит поступательную энергию атома X относительно YZ, которые необходимы для перевала через барьер при сближении X и YZ.

Соединение атомов. При реакциях соединения двух атомов существенно важным является удаление энергии при помощи третьей частицы. При рассмотрении этого вопроса можно воспользоваться поверхностями потенциальной энергии, построенными описанным выше способом. Так, например, для реакции

$$X + Y + Z = XY + Z$$

поверхность потенциальной энергии тождественна поверхности для описанной выше реакции

$$X + YZ = XY + Z.$$

Исходное состояние в этом случае представляет собой плато в верхнем правом („северо-восточном") углу поверхности, а конечное состояние, как и раньше, представляет собой долину приблизительно параллельную оси ординат. Если материальная точка, представляющая реагирующую систему, скатывается прямо с плато в эту долину, то поперечные движения могут, вообще говоря, возвратить ее обратно на плато, и в этом случае реакция не произойдет. Другими словами, энергия, выделившаяся при образовании молекулы XY, не была удалена третьей частицей Z, и поэтому молекула немедленно диссоциировала. Далее, если система скатывается в долину, параллельную оси абсцисс, приблизительно под прямым углом к изоэнергетическим линиям, то результат, вообще говоря, будет тем же самым. Только в том случае, если материальная точка покидает плато под соответствующим углом, т. е. с достаточными значениями поступательной и колебательной энергий, как показано на рис. 25, входит в „долину X + YZ" и затем переходит в „долину XY + Z", то поступательная энергия превращается в колебательную, и происходит реакция, ведущая к образованию XY + Z. Очевидно, что степень способности частицы Z облегчать реакцию соединения X и Y зависит от формы поверхности потенциальной энергии. Если Y и Z взаимодействуют в заметной степени, то долина, параллельная оси абсцисс, должна быть глубокой, а хребет, разделяющий две долины, — относительно низким, так что переход из одной долины в другую не будет трудным. Если, наоборот,

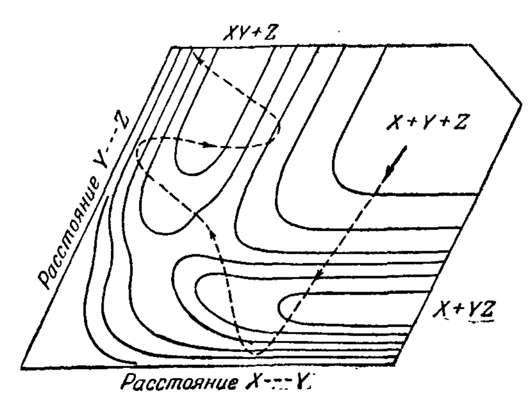


Рис. 25. Реакция соединения атомов; Y и Z способны взаимодействовать, что облегчает соединение X и Y.

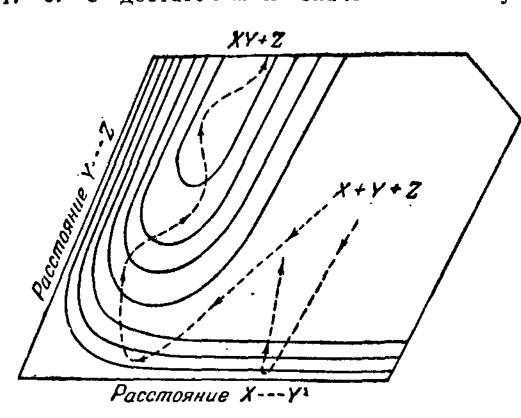


Рис. 26. Реакция соединения атомов; Y и Z почти не взаимодействуют.
Реакция происходит только в том случае, если система попадает на участок поверхности с искривленными эквиэнергетическими линиями (см. левую пунктирную линию).

Y и Z совершенно не притягиваются друг к другу, то долина, параллельная оси абсцисс, будет неглубокой, и поэтому плато фактически будет распространяться на всю правую часть поверхности (рис. 26). При этом вероятность того, что система покинет плато и попадет в долину, параллельную оси ординат, сильно уменьшится.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АТОМА ВОДОРОДА

Пара-орто-превращение водорода [9]. Поверхность потенциальной энергии для реакции $H + H_2 = H_2 + H$, соответствующей взаимному превращению орто- и пара-модификаций водорода, довольно подробно изучалась, и поэтому ею можно воспользоваться для иллюстрации рассмотренных выше общих положений. На рис. 27 показана поверхность,

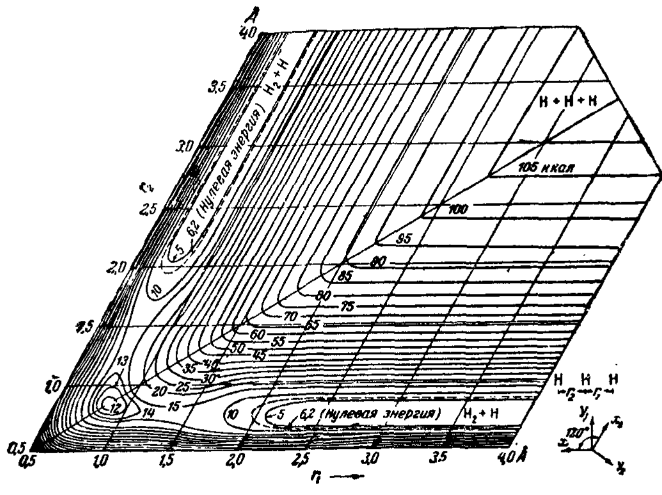


Рис. 27. Поверхность потенциальной энергии системы трех атомов водорода, вычисленная в предположении, что кулоновская энергия составляет 14% полной энергии связи (*Эйринг, Гершинович и Сан*).

удовлетворяющая условию, что материальная точка, катящаяся по ней, дает распределение относительной поступательной и колебательной энергий системы. Энергия вычислялась на основе допущения, что кулоновская энергия составляет 14% от полной энергии связи. На рисунке видны две долины, представляющие собой системы $H + H_2$ и $H_2 + H$, а также небольшая впадина глубиной около 2,5 *ккал* на вершине энергетического перевала. Со стороны осей координат долины ограничены крутыми подъемами, которые соответствуют отталкиванию между двумя водородными атомами, находящимися друг от друга на расстоянии меньшем равновесного (0,74 Å). С внутренней стороны края долины повышаются менее круто по направлению к плато, расположенному на уровне 108,5 *ккал* в „северо-восточном", или верхнем

правом, углу; эта область соответствует полной диссоциации системы на три атома водорода.

Высота барьера, через который система должна пройти прежде, чем реакция сможет осуществиться, составляет около 14 *ккал/моль*. Это значение соответствует „классической" энергии активации процесса*. В активированном состоянии r_1 составляет около 1,25 Å, а r_2 — приблизительно 0,78 Å**. Вследствие того, что расстояние r_2 лишь немного увеличивается по сравнению с равновесным значением 0,74 Å, вершина барьера, через которую должна пройти материальная точка, представляющая реагирующую систему, лежит почти на прямой линии, проведенной вдоль дна долины, параллельной оси r_1. Это значит, что материальная точка, покидающая положение, соответствующее активированному состоянию, должна скатываться вдоль этой долины с очень незначительным поперечным движением. Отсюда следует, что энергия активации реакции должна быть почти целиком поступательной. Такого рода результат можно было ожидать. В самом деле, поскольку квант колебательной энергии молекулы водорода составляет 12—13 *ккал*, т. е. является величиной того же порядка, как и энергия активации, то эта последняя должна быть либо почти полностью колебательной, либо полностью поступательной. Очевидно, в действительности будет осуществляться последнее. Если энергия активации реакции составляет менее 12 *ккал*, что является вероятным, то при этом она должна быть, разумеется, целиком поступательной.

Для исследования движения системы вблизи активированного состояния можно воспользоваться поверхностью потенциальной энергии в косоугольных координатах, определяющей количества колебательной и относительной поступательной энергии системы. Изложим принцип этого метода, основанного на классических уравнениях движения.

Предположим, что кинетическая энергия T исходной системы известна в любой точке. Тогда, согласно уравнению (11), ее можно выразить как функцию $\dot{x}$ и $\dot{y}$. Далее, так как поверхность потенциальной энергии определена, то потенциальная энергия V в каждой точке также известна и является функцией x и y прямоугольных координат. Сумма T и V равняется функции Гамильтона H системы (см. стр. 50), выраженной через x и y и их производные по времени $\dot{x}$ и $\dot{y}$. Обобщенные уравнения движения имеют вид:

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \qquad (13)$$

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \qquad (14)$$

* При 20% кулоновской (аддитивной) энергии высота барьера составляет около 7 *ккал*, что ближе подходит к экспериментальному значению, но основные свойства поверхности потенциальной энергии при этом не изменяются.

** Эти расстояния показывают размеры активированного комплекса в равновесном состоянии; атомы активированного комплекса, повидимому, колеблются около равновесного положения, как и в нормальной молекуле.

где p — импульс и q — координата частицы. В рассматриваемом случае координатами являются x и y, а соответствующими импульсами — проекции импульса частицы p_x и p_y на оси координат. На основании уравнения (13), если H известна как функция от x, y, $\dot{x}$ и $\dot{y}$, можно определить $\dot{p}_x$ и $\dot{p}_y$, дифференцируя H соответственно по x и по y. Начальные значения p_x и p_y можно определить, если известны масса системы и начальные условия. Следовательно, можно вычислить новые значения импульсов $p_x + \dot{p}_x \delta t$ и $p_y + \dot{p}_y \delta t$ по прошествии заданного интервала времени δt. Полученные таким образом значения p_x и p_y можно применить для определения $\dot{x}$ и $\dot{y}$ при помощи двух уравнений,

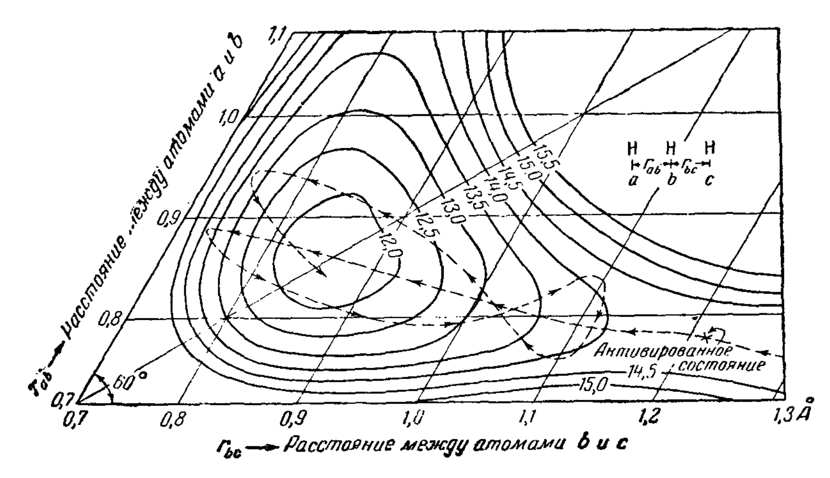


Рис. 28. Реакционный путь для системы Н—Н—Н в углублении на вершине барьера потенциальной энергии (*Гиршфельдер*, *Эйринг* и *Топли*).

аналогичных уравнению (14). Так как начальные значения координат x и y известны, то положение системы по прошествии промежутка времени δt, т. е. значения $x + \dot{x}\delta t$ и $y + \dot{y}\delta t$, также могут быть определены. Таким образом, определены и координаты точки и новые значения p_x и p_y, и вычисление можно повторить, чтобы определить положение системы по прошествии другого малого промежутка времени, и т. д. При многократном повторении этих операций можно полностью определить путь, по которому частица, представляющая реагирующую систему, переходит из одной долины в другую.

Подобные вычисления утомительны и были проделаны лишь в одном случае, а именно: для реакции $H + H_2 = H_2 + H$, и то не в полном виде [10]. Результаты, полученные для этой реакции, показаны на рис. 28, представляющем увеличенный участок нижнего левого угла (юго-западного) рис. 27. Путь материальной точки, поступательная энергия которой на 300 *кал* больше, чем требуется для реакции, показан стрелками. Хотя система и обладает энергией, достаточной для перехода через перевал в углубление на вершине барьера и далее через второй перевал на другой склон, однако это происходит не сразу. Точка, представляющая систему, отражается от стенок углубления и движется вперед и назад, причем длительное время совершаются превращения поступательной энергии в колебательную и обратно. В результате материальная точка некоторое время блуждает по потенциальной впадине и, наконец, либо проходит через перевал в долину, параллельную оси ординат, что приводит к завершению реакции, либо возвращается в ту же долину, откуда она пришла.

Для примера, изображенного на рис. 28, вычисления не были доведены до конца, и потому остается неизвестным, какая из двух возможностей осуществляется в данном случае. Однако теоретически эта задача разрешима при помощи классических методов, и весьма вероятно, что если применить квантовую механику, то получились бы аналогичные результаты*.

Для практических целей, однако, представляет интерес рассмотреть вопрос статистически и определить отношение числа материальных точек, входящих в углубление на вершине энергетического барьера под различными углами, к числу выходящих из углублений через каждый из двух перевалов, отделяющих его от двух долин. Эти отношения должны зависеть от относительных высот краев углубления и ширины соответствующих ложбин; через широкую ложбину и низкий край должно пройти большее число точек, чем через более узкую ложбину и более высокий край. В случае реакции $H + H_2 = H_2 + H$ оба края находятся на одинаковом уровне, и можно считать, что половина систем, достигших активированного состояния, превращается в продукты реакции. Не является невозможным, однако, что углубление на вершине энергетического перевала представляет собой следствие приближений и предположений, сделанных при вычислении энергетической поверхности (см. стр. 99), и что на истинной поверхности активированное состояние расположено на вершине барьера, на котором нет никакого углубления.

Реакции между тремя атомами [11]. В простейшей реакции подобного типа

$$X + Y + Z = XY + Z$$

участвуют только атомы водорода. Как было показано выше, наименьшее

* Квантово-механические вычисления, выполнение которых встречает большие трудности, основаны на рассмотрении частицы, представляющей систему, как волны, распространяющиеся в среде с переменным показателем преломления. Эта величина пропорциональна $1/u$, где u — скорость волны в данной среде и, следовательно, пропорциональна p/E (см. стр. 40), что равно $[2m(E - V)/E]^{1/2}$, где E — общая и V — потенциальная энергия. Отражение должно соответствовать случаю, когда показатель преломления становится мнимым, т. е. когда $V > E$.

значение потенциальной энергии достигается при расположении всех трех атомов на одной прямой. Для исследования этой реакции можно воспользоваться поэтому поверхностью потенциальной энергии, изображенной на рис. 27. Из него видно, что по обе стороны от средней линии имеются участки поверхности, на которых изоэнергетические линии почти параллельны осям координат. Эти участки соответствуют относительно высокой энергии системы трех водородных атомов, а именно, большей 45 *ккал.* В этих областях потенциальная энергия может быть выражена в виде суммы двух независимых членов, каждый из которых является функцией только одной координаты. Это дает возможность найти распределение энергии между двумя степенями свободы (относительной поступательной и колебательной), связанное с изменением расстояний r_1 и r_2, и таким образом определить относительное поступательное движение линейной молекулы, состоящей из трех атомов.

Если потенциальную энергию, соответствующую данной поверхности, можно представить в виде суммы двух членов, каждый из которых зависит только от одной координаты, то мы будем говорить, что при данном выборе координат эта поверхность может быть развернута по этим координатам*. Справа от средней линии поверхность может быть развернута по координате x_1, определяющей поступательную энергию, и координате y_1, определяющей колебательную энергию. Слева от средней линии поверхность может быть развернута по координатам x_2 и y_2, причем направление координаты y_2 выбрано перпендикулярно к оси r_2. Между координатами x_1 и y_1 и между x_2 и y_2 перенос энергии отсутствует. Однако когда система пересекает среднюю линию, происходит перераспределение энергии между координатами.

На рис. 27 видно, что если материальная точка, представляющая систему из трех водородных атомов, обладающую общей энергией, превышающей 45 *ккал*, имеет только относительную поступательную энергию, т. е. двигается параллельно оси r_1, начиная с правой стороны поверхности, то при этом переход движения в колебательное не происходит до тех пор, пока точка не достигает положения, в котором $r_1 = r_2$. Затем происходит внезапное перераспределение поступательной энергии между колебательными и поступательными степенями свободы в левой части поверхности потенциальной энергии. Эти общие соображения применимы к любому типу поверхностей, которые могут быть развернуты.

Предположим, что материальная точка первоначально находится в правом конце долины, параллельной оси абсцисс, т. е. представляет собой систему $H + H_2$, и что ее общая энергия достаточна для диссоциации системы на три атома. Эта энергия представляет собой сумму нормальной теплоты диссоциации, т. е. 102,3 *ккал/моль*, нулевой энергии, равной 6,2 *ккал/моль*, и вращательной энергии. Если предположить, что система остается в исходной долине, то ее энергия должна распределяться между двумя степенями свободы x_1 и y_1 таким образом, чтобы часть, соответствующая координате y_1, была меньше энергии диссоциации. Так как система в этой области может быть развернута, то перераспределения энергии между координатами x_1 и y_1 не происходит, и таким образом система не может диссоциировать, пока не достигнет средней линии. Однако после достижения этой линии система может перейти в другую долину с координатами x_2 и y_2. Из рис. 27 видно, что когда энергия превышает 45 *ккал*, для перехода из долины в долину не требуется преодоления барьеров, и, следовательно, энергия активации равна нулю. После пересечения системой средней линии ее энергия может быть развернута по x_2 и y_2, причем происходит перераспределение энергии между поступательными и колебательными степенями свободы. При этом имеется определенная вероятность того, что энергия, перенесенная по координате y_2, окажется достаточной, чтобы система диссоциировала, т. е. перешла на плато в верхнем правом углу, представляющее систему $H + H + H$*.

Согласно принципу детального равновесия, должна также существовать возможность того, что система трех атомов прореагирует с образованием молекулы и атома. Механизм этого процесса является обратным рассмотренному выше для процесса

$$H + H_2 = 3H.$$

При начальном распределении энергии системы трех водородных атомов между степенями свободы x_2 и y_2 определенное количество энергии должно приходиться на колебательное движение (y_2). После того, как система пересечет среднюю линию, эта энергия превращается в поступательную энергию (x_1), которая уже не может превратиться в колебательную. Следует заметить, что, вследствие симметрии поверхности потенциальной энергии, реакция может произойти аналогичным образом и в том случае, если начальное состояние находится по правую сторону средней линии, и вначале некоторое количество энергии приходится на колебательное движение вдоль координаты y_1. Тогда система из трех водородных атомов сначала переходит в долину, параллельную оси абсцисс, затем пересекает среднюю линию и появляется в виде $H + H_2$ в другой долине.

Если третья частица в системе представляет собой не атом водорода, а какой-нибудь другой, например атом гелия:

$$H + H + He = H_2 + He,$$

* Такие координаты являются хорошим приближением к „нормальным" координатам для данной системы.

* Следует отметить, что система должна перейти через расположенный на краю плато небольшой выступ, обусловленный наличием вращательной энергии. Здесь, как будет показано ниже, имеется энергетический барьер, на вершине которого расположено активированное состояние (стр. 131).

то необходимо построить новую поверхность потенциальной энергии [12]. Для этого случая при помощи уравнений (9) и (10) было найдено, что угол между координатами r_1 и r_2 должен быть равен 50°46′ и коэфициент c равен 0,79. Так как нормальный атом гелия не может образовать валентную связь с атомом водорода, то долина, параллельная оси абсцисс, на рис. 27 исчезает. Вместо нее появляется высокое плато с неглубокой долиной, обусловленной ван-дер-ваальсовскими силами, и лежащее в области относительно больших значений r_2 (около 3,8 Å) *; при малых значениях r_2 поверхность резко повышается. Из характера этой новой поверхности, которая подобна изображенной на рис. 26, видно, что для удаления избытка энергии при линейном столкновении гелий или какая-либо другая инертная молекула не может быть столь же эффективна, как атом водорода. Большая область, способствующая реакции между тремя атомами водорода, а именно долина, параллельная оси абсцисс, здесь заменяется высоким плато. Превращение колебательной энергии, соответствующей y_2, в поступательную энергию движения вдоль координаты x_1, которое играет существенную роль для стабилизации системы H_2+H, образованной из 3H, для системы $2H+He$ является гораздо менее вероятным. Если материальная точка, представляющая систему $2H+He$, обладает достаточной поступательной энергией в направлении x_1, то возможно превращение последней в колебательную энергию, соответствующую движению вдоль y_2, и в этом случае H_2+He может образоваться, как показано на стр. 113.

Удаление энергии при помощи водорода. Из сказанного ясно, что причина особенной эффективности атомного водорода в удалении избытка энергии в реакции $2H=H_2$ кроется в способности дополнительного атома водорода образовывать химическую связь с реагирующими атомами [13]. Возможно, что подобная же способность молекулярного водорода служить во многих случаях переносчиком энергии (см. стр. 282) обусловлена аналогичной причиной. Высказывалось также предположение, что водородная молекула является более эффективной в переносе энергии, чем другие молекулы, благодаря своему малому моменту инерции, вследствие чего большое количество колебательной энергии может быть превращено в один квант вращательной **. Однако на основании сказанного выше, а также на стр. 286, можно думать, что способность какой-либо молекулы к переносу энергии связана с ее способностью образовывать комплекс с одним или другим из реагирующих веществ.

* Ван-дер-ваальсовские силы существуют, конечно, также и в случае системы трех водородных атомов, но притяжение между последними незначительно по сравнению с притяжениями, обусловленными валентными силами, и поэтому ван-дер-ваальсовскими силами можно пренебречь.

** Для двухатомной молекулы квант вращательной энергии обратно пропорционален ее моменту инерции. Вообще, чем меньше момент инерции какой-либо молекулы, тем больше вращательный квант.

Нелинейное расположение трех атомов водорода [14]. Выше, при рассмотрении реакции $H+H+H=H_2+H$, мы предполагали, что водородный атом *1* приближается к нестабильной конфигурации атомов *2* и *3*, в результате чего атомы *1* и *2* образуют стабильную молекулу, а атом *3* освобождается. Это охватывает случаи, в которых атомы движутся или по прямой линии, или под таким малым углом, который соответствует поперечным колебаниям в активированном состоянии (см. стр. 125). Когда амплитуда этих колебаний очень велика, например, когда атомы приближаются под почти прямым углом, уже нельзя предполагать, что поверхность может быть развернута по двум координатам. В этих условиях возможно существование на поверхности потенциальной энергии других областей, которые являются важными для реакции, что требовало бы другой механизм процесса. Такое положение действительно возникает в том случае, когда один водородный атом движется вдоль оси, перпендикулярной к линии, соединяющей два других. Пара атомов движется вдоль пути реакции, а третий воспринимает избыток энергии, выделяющейся при их соединении.

ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ В АКТИВИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Частоты нормальных колебаний [15]. Как было сказано на стр. 99-100, из поверхности потенциальной энергии можно определить энергию и междуатомные расстояния линейной конфигурации трех атомов в активированном состоянии. При помощи поверхности потенциальной энергии можно определить также частоты нормальных колебаний в активированном комплексе. Эти величины необходимы для определения нулевой энергии и для решения других вопросов, связанных с теоретическим вычислением скоростей реакции, как это будет показано в гл. IV и V. Применяемый метод основан на так называемой „теории малых колебаний". Эти колебания совершаются около положений равновесия, т. е. около точек, в которых потенциальная поверхность имеет максимум или минимум; следовательно, вблизи этих точек небольшие изменения координат не вызывают изменений потенциальной энергии.

В общем случае потенциальную энергию V какой-либо системы можно представить как функцию приращений q_i и q_j координат с номерами i и j в следующем виде:

$$V=V_0+\sum_i \frac{\partial V}{\partial q_i} q_i+\frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j+\ldots \qquad (15)$$

При равновесии второй член в правой части равен нулю, поскольку $\partial V/\partial q_i=0$. Пренебрегая членами третьего и высшего порядков, которые должны быть малы для колебаний, незначительных по сравнению

с междуатомными расстояниями, уравнение (15) можно представить в виде

$$V = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j. \quad (16)$$

Если активированное состояние выбрать в качестве начала координат и потенциальную энергию V_0 в этой точке считать равной нулю, то уравнение (16) можно написать в форме

$$V = \sum_{ij} b_{ij} q_i q_j, \quad (17)$$

которая определяет потенциальную энергию, обусловленную колебаниями, т. е. смещениями, около положения равновесия в активированном состоянии. В уравнении (17) член b_{ij} равен половине силовой константы $\partial^2 V/\partial q_i \partial q_j$ для данного частного типа колебаний, а q_i и q_j представляют собой соответствующие смещения.

Кинетическую энергию системы можно представить в аналогичном виде

$$T = \sum_{ij} a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (18)$$

где коэфициенты a_{ij} зависят от масс и координат частиц, составляющих активированный комплекс. Вычитая уравнение (17) из уравнения (18), получаем

$$L = T - V = \sum_{ij} a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j - \sum_{ij} b_{ij} q_i q_j, \quad (19)$$

где L является функцией Лагранжа или кинетическим потенциалом системы. Дифференцируя уравнение (19) по $\dot{q}_1$ и q_1, получаем

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} = \sum_j a_{1j} \dot{q}_j \quad (20)$$

и

$$\frac{\partial L}{\partial q_1} = -\sum_j b_{1j} q_j. \quad (21)$$

Если продифференцировать уравнение (20) по времени t, то найдем, что

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} = \sum_j a_{1j} \ddot{q}_j, \quad (22)$$

где $\ddot{q}_j$ представляет собой производную второго порядка по времени. Подставляя уравнения (21) и (22) в уравнение движения Лагранжа

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0, \quad (23)$$

получим

$$\sum_j (a_{1j} \ddot{q}_j + b_{1j} q_j) = 0. \quad (24)$$

Дифференцируя уравнение (19) по q_2 и $\dot{q}_2$, тем же самым путем нетрудно получить, что

$$\sum_j (a_{2j} \ddot{q}_j + b_{2j} q_j) = 0. \quad (25)$$

Вообще имеется n линейных уравнений этого типа, в которых индекс i изменяется от 1 до n, где n — число видов колебания системы в активированном состоянии. Так как рассматриваемое движение является периодическим, т. е. колебательным, то решение этих уравнений следует искать в форме*:

$$q_j = A_j e^{2\pi i \nu t} = A_j e^{i\lambda t}, \quad (26)$$

где λ сокращенно обозначает $2\pi\nu$, а ν — частота колебаний.

Если это выражение подставить в уравнение (24) и подобные ему, то получим n уравнений следующего вида:

$$\sum_{j=1}^{n} (-a_{ij} A_j \lambda^2 e^{i\lambda t} + b_{ij} A_j e^{i\lambda t}) = 0 \quad (27)$$

или

$$\sum_{j=1}^{n} (b_{ij} - a_{ij}\lambda^2) A_j = 0. \quad (28)$$

Это дает систему линейных уравнений относительно коэфициентов A, и если она имеет нетривиальное решение, то

$$D \equiv \begin{vmatrix} b_{11} - a_{11}\lambda^2 & b_{12} - a_{12}\lambda^2 \ldots & b_{1n} - a_{1n}\lambda^2 \\ b_{21} - a_{21}\lambda^2 & b_{22} - a_{22}\lambda^2 \ldots & b_{2n} - a_{2n}\lambda^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ b_{n1} - a_{n1}\lambda^2 & b_{n2} - a_{n2}\lambda^2 \ldots & b_{nn} - a_{nn}\lambda^2. \end{vmatrix} = 0 \quad (29)$$

Решение этого векового уравнения n-й степени дает n значений искомой величины λ^2. Когда n равно или больше 3, то прямое решение уравнения (29) является невозможным, если не вводить некоторых упрощающих условий, которые иногда вытекают из свойств симметрии. Непрямое решение можно получить подбором значений λ^2 и вычислением для каждого случая определителя D; значения D наносятся затем по оси ординат, а величины λ^2 — по оси абсцисс, и таким образом находятся n значений λ^2, при которых получающаяся кривая пересекает ось λ^2, т. е. при которых $D = 0$, как того требует уравнение (29). Если известны n значений λ^2, то соответствующие частоты колебаний

* В этом выражении i обозначает $\sqrt{-1}$.

легко вычислить, так как λ равняется $2\pi\nu$; частота колебаний определяется поэтому формулой

$$\nu = \frac{\lambda}{2\pi}. \tag{30}$$

Чтобы решить уравнение (29), необходимо знать величины a и b для данной системы. Для линейной системы трех атомов, которая служила основой для большей части приведенных выше рассуждений об активированном состоянии, внутреннюю кинетическую энергию можно разделить на две независимых части. Первая часть T_l представляет собой кинетическую энергию колебаний, связанных с изменением расстояний между атомами, а вторая часть T_φ — кинетическую энергию двукратно вырожденных деформационных колебаний. Величина T_l определяется уравнением (4), и так как уравнение (29) в данном случае сводится к квадратному уравнению, то мы непосредственно получаем нормальные координаты. Следовательно, значения a_{11}, a_{12} и a_{22} являются коэфициентами при $\dot{r}_1^2$, $\dot{r}_{12}^2$ и $\dot{r}_2^2$ соответственно, т. е.

$$a_{11} = \frac{m_1(m_2+m_3)}{2M}, \tag{31а}$$

$$a_{12} = \frac{m_1 m_3}{M}, \tag{31б}$$

$$a_{22} = \frac{m_3(m_1+m_2)}{2M}. \tag{31в}$$

Кинетическая энергия деформационных колебаний равна

$$T_\varphi = \frac{r_1 \cdot r_2}{2I} \cdot \frac{m_1 m_2 m_3}{M} \dot{\varphi}^2, \tag{32}$$

где φ — угол изгиба между r_1 и r_2, а I представляет собой момент инерции линейной молекулы, т. е.

$$I = \frac{1}{M}\left[m_1(m_2+m_3)r_1^2 + 2m_1 m_3 r_1 r_2 + m_3(m_1+m_2)r_2^2\right]. \tag{33}$$

Величины r_1, r_2, m_1, m_2, m_3 и M имеют те же значения, как и выше (стр. 108). Значение a_{ij}, соответствующее частоте деформационных колебаний, является коэфициентом при $\dot{\varphi}^2$ в уравнении (32).

Система трех атомов [16]. Если поверхность потенциальной энергии известна достаточно детально, то коэфициенты b_{ij} можно определить непосредственно. Рассмотрим, например, систему трех водородных атомов, для которой применим рис. 27. Считая, что кулоновская (аддитивная) энергия составляет 14% от полной энергии связи, получаем, что координаты активированного состояния равны $r_1 = 1{,}25$ Å и $r_2 = 0{,}78$ Å. Если энергию активированного состояния выбрать за начало отсчета энергии, то вблизи этой точки потенциальную энергию V, обусловленную изменением расстояний между атомами, в первом приближении можно выразить следующим образом:

$$V = \frac{1}{2} f_{11}(r_1 - 1{,}25)^2 + f_{12}(r_1 - 1{,}25)(r_2 - 0{,}78) + \frac{1}{2} f_{22}(r_2 - 0{,}78)^2, \tag{34}$$

где f_{11}, f_{12} и f_{22} представляют собой силовые константы, связанные с величинами b_{ij}, а величины в скобках представляют собой соответствующие смещения из равновесных положений. Три неизвестных величины f_{11}, f_{12} и f_{22} можно найти из поверхности потенциальной энергии. Для этого берут значения энергии в трех точках, имеющих различные координаты r_1 и r_2, и решают соответствующую систему уравнений. При помощи найденных таким образом коэфициентов $b_{11} = \frac{1}{2} f_{11}$, $b_{12} = f_{12}$ и $b_{22} = \frac{1}{2} f_{22}$ и значений a_{11}, a_{12} и a_{22} из уравнения (29) можно найти два значения λ^2, определяющие частоты ν_s и ν_l двух колебаний, связанных с изменением расстояний (рис. 29). Было установлено, что одна из частот, а именно ν_l, имеет мнимое значение. Это значит, что силовая константа соответствующей нормальной координаты имеет отрицательное значение. Очевидно, по отношению к этому типу движения система находится в неустойчивом равновесии.

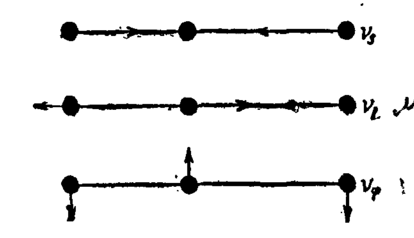


Рис. 29. Виды колебаний линейной трехатомной системы.

Деформационная частота ν_φ двукратно вырождена, поскольку молекула может изгибаться с одинаковой частотой в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Потенциальная энергия этих колебаний равна

$$V_\varphi = \frac{1}{2} f_\varphi \varphi^2, \tag{35}$$

где f_φ — константа квазиупругой силы, а $\frac{1}{2} f_\varphi$ представляет собой соответствующий коэфициент b. Определяя при помощи поверхности потенциальной энергии изменение потенциальной энергии, соответствующее определенному значению угла изгиба φ, по уравнению (35) можно вычислить величину силовой константы. Чтобы определить коэфициент a_{ij} из уравнения (32), надо найти момент инерции активированного комплекса на основании размеров последнего. Тогда частоты деформационных колебаний можно вычислить обычным способом, причем в этом случае уравнение (29) приводится к уравнению первого порядка.

Отсюда следует, что линейный трехатомный активированный комплекс имеет три вида колебаний, по отношению к которым он является устойчивым, и один вид колебания с частотой (ν_l), по отношению к которому он неустойчив. Исследование поверхности потенциальной энергии приводит к таким же заключениям. Очевидно, что всякое смещение из активированного состояния в каком-либо направлении*, кроме направления разложения, приводит к увеличению потенциальной энергии. Поэтому по отношению ко всем подобным направлениям активированный комплекс ведет себя, как устойчивая молекула. Однако в направлении координаты разложения смещение приводит к уменьшению потенциальной энергии и, следовательно, к разложению. Вообще можно считать, что активированный комплекс имеет на одно нормальное колебание меньше, чем устойчивая молекула того же типа. Как будет показано в гл. IV, эта исчезнувшая степень свободы заменяется другой, которая эквивалентна поступательному движению вдоль координаты разложения.

Для получения коэфициентов b_{ij} можно воспользоваться другим способом, эквивалентным описанному выше. А именно, согласно уравнению (1), выражение для энергии системы трех взаимодействующих частиц, имеющих s-электроны, можно написать в форме

$$E = \rho(a + b + c) - (1 - \rho)R, \qquad (36)$$

где ρ является кулоновской долей полной энергии связи, обозначаемой через a, b и c для трех возможных пар атомов, а именно; $a = A + \alpha$, $b = B + \beta$, $c = C + \gamma$, а R определяется выражением

$$R = \left\{\frac{1}{2}\left[(a-b)^2 + (b-c)^2 + (c-a)^2\right]\right\}^{\frac{1}{2}}. \qquad (37)$$

Значения производной второго порядка $\partial^2E/\partial q_i \partial q_j$ для $i = j = 1$, $i = j = 2$, $i = 1$ и $j = 2$, равные соответственно f_{11}, f_{22} и f_{12}, можно выразить через ρ, a, b, c, R и размеры активированного комплекса. Таким образом можно определить значения b_{ij}, если известны все эти величины.

РЕАКЦИИ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫХ СИСТЕМ

Поверхность потенциальной энергии в пространстве связей [17]. Потенциальная энергия системы четырех атомов в общем случае является функцией шести независимых параметров (см. стр. 98). Хотя ее значения можно вычислить для любой конфигурации, однако для обычного изображения такой поверхности потенциальной энергии потребовалось бы многомерное пространство. Чтобы преодолеть эту

* Т. е. вдоль любой из нормальных координат. *(Прим. ред.)*

трудность, необходимо отказаться от применения обычного пространства конфигураций для представления изменения потенциальной энергии реагирующей системы и перейти к изображению этих изменений в пространстве связей. Для этого потенциальную энергию следует представить как функцию двух энергий связи вместо шести расстояний. Рассмотрим для примера реакцию между двумя двухатомными молекулами WX и YZ:

W—X		W····X		W X
	⟶	⋮ ⋮	⟶	| |
Y—Z		Y····Z		Y Z
исходное состояние		активированное состояние		конечное состояние

Если энергии связи двухатомных молекул WX, YZ, WY, XZ, WZ и XY обозначить через a_1, a_2, b_1, b_2, c_1 и c_2 соответственно, то в исходном состоянии, когда WX и YZ находятся относительно далеко друг от друга, энергия $a = a_1 + a_2$ имеет максимальное значение, в то время как b_1, b_2, c_1 и c_2 приблизительно равны нулю. В конечном состоянии энергия $b = b_1 + b_2$ достигает максимума, а все другие энергии связи очень малы. Таким образом, рассматривая изменение энергий связи двухатомных молекул в течении реакции, можно сказать, что реакция начинается от максимального значения a и приводит к максимальному значению b, причем реакция протекает по такому пути, который требует минимальных затрат энергии. Кладя в основу это условие и применяя аналитическое выражение для энергии (стр. 84), можно изобразить путь реакции в зависимости от двух переменных в так называемом „пространстве связей". Беря различные значения энергий связи a и b, находят значения $c = c_1 + c_2$ из условия, чтобы потенциальная энергия системы была наименьшей. Соответствующие значения E откладываются затем в зависимости от a и b, и получаемые таким образом изоэнергетические линии дают поверхность потенциальной энергии в пространстве связей. Из сказанного на стр. 97, (ср. рис. 11) следует, что наименьшее значение E при данных величинах a и b достигается при минимальном значении c при условии, что из трех величин a, b и c наименьшей является c. Последнее условие применимо почти всегда, поскольку c_1 и c_2 выбираются по отношению к паре атомов, разделенных наибольшими расстояниями (см. рис. 12). Таким образом для каждой пары заданных значений a и b следует найти наименьшее значение $c = c_1 + c_2$, а затем вычислить соответствующую энергию E при помощи уравнения Лондона (1).

Определение наименьших значений c для данных a и b сильно упрощается, если применить механическое приспособление. Берется шесть укрепленных на шарнирах или скользящих линеек, на каждую из которых нанесены значения одной из шести энергий связи a_1, a_2, b_1, b_2, c_1 и c_2 как функций междуатомных расстояний. Данные,

необходимые для изготовления этих шкал, получаются из уравнения Морзе для двухатомных молекул WX, YZ, WY, XZ, WZ и XY. Эти линейки соединяются друг с другом таким образом, чтобы получилась модель плоской конфигурации четырех атомов. Как уже было сказано выше (стр. 98), потенциальная энергия системы четырех электронов имеет минимальное значение, когда они все лежат в одной плоскости. На рис. 30 показан частный случай для реакции

$$H_2+ICl=HI+HCl.$$

Передвигая линейки вокруг шарниров или сдвигая их друг относительно друга, изменяют значения a_1, a_2, b_1 и b_2, сохраняя при этом

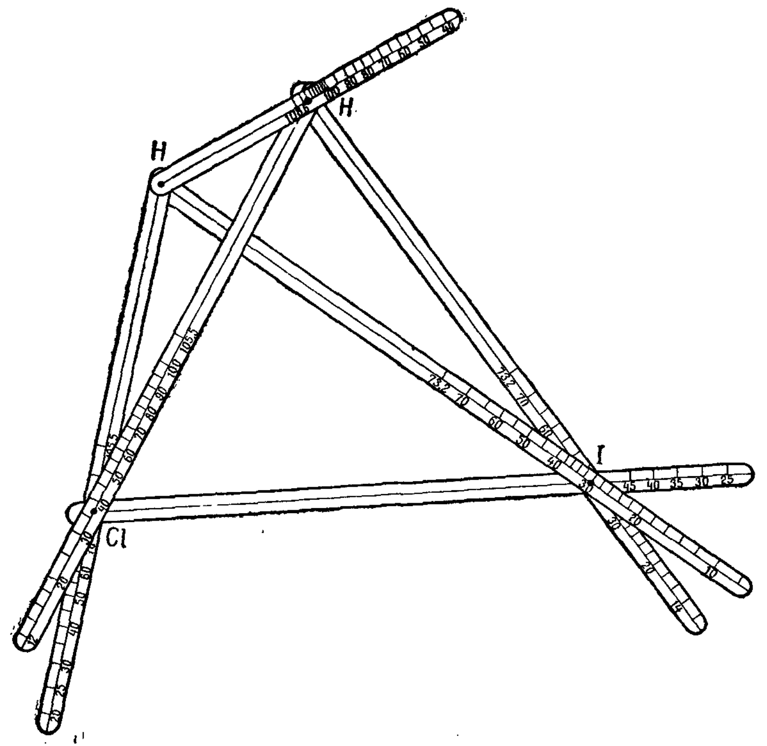


Рис. 30. Скользящие линейки для определения минимальной энергии четырехатомной системы *(Олтер и Эйринг)*.

постоянными суммы a_1+a_2 $(=a)$ и b_1+b_2 $(=b)$. Таким образом можно найти конфигурацию, дающую наименьшее значение c_1+c_2 $(=c)$. Другими словами, изменяя четыре из шести параметров модели, можно подобрать такую конфигурацию, чтобы сумма остальных двух параметров, а именно расстояний по диагонали, являлась минимальной.

Процесс повторяется затем при различных комбинациях расстояний, соответствующих a_1 и a_2, сумма которых равняется постоянному значению a, b_1 и b_2, дающих постоянное b, до тех пор, пока при данных значениях a и b не будет найден абсолютный минимум. Эта операция затем повторяется при новых значениях a и b, пока не будет получено достаточное количество значений. Затем при помощи потенциальных энергий для различных значений a и b и соответствующих значений c, дающих минимальное значение энергии, вычисляются истинные значения E либо по уравнению (1), либо путем эквивалентного ему геометрического построения (стр. 98).

Полученные таким образом значения наносятся в виде ряда изоэнергетических кривых в зависимости от энергий связи a и b молекул $WX+YZ$ и $WY+XZ$ соответственно. Вид получаемых таким образом диаграмм показан на рис. 31. Они чрезвычайно напоминают поверхности потенциальной энергии в обычном пространстве конфигураций для системы трех частиц, однако координаты при этом имеют иное значение*.

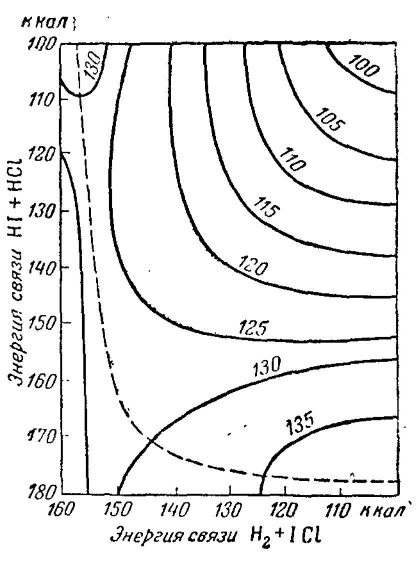


Рис. 31. Поверхность потенциальной энергии в пространстве связей для реакции $H_2+ICl=HI+HCl$ (согласно *Олтеру* и *Эйрингу*).

Путь реакции изображен в виде пунктирной линии. Как сказано на стр. 127, система начинает свой путь из области, где a имеет максимальное значение, и, двигаясь наиболее легким из возможных путей, переходит в область с максимальным значением b. Наиболее высокая точка, которую система преодолевает на этом пути, изображает положение активированного состояния, и потенциальная энергия в этой точке по отношению к исходному состоянию определяет энергию активации реакции.

Для определения размеров активированного комплекса необходимо знать истинные значения энергий связи a_1, a_2, b_1, b_2, c_1 и c_2, соответствующих активированному комплексу. Соответствующие этим энергиям расстояния r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 и r_6 легко найти на основании

* Отметим, что нет коренного различия между поверхностями потенциальной энергии в обычном пространстве (пространстве конфигураций) и в пространстве связей. В первом случае координатами являются расстояния r_1 и r_2, которые в свою очередь, конечно, связаны с энергиями связей XY и YZ, обозначаемыми через a и b в системе трех атомов.

кривых Морзе для шести двухатомных молекул. Из этих размеров можно вычислить момент инерции активированного комплекса, необходимый для статистического расчета скорости реакции (гл. IV).

Частоты колебаний. Активированное состояние для системы четырех частиц, так же как и для случая трех частиц, представляет собой положение равновесия, так как при этом потенциальная энергия имеет наименьшее значение по отношению ко всем степеням свободы, за исключением степени свободы, соответствующей реакционному пути, по отношению к которому энергия является максимальной. Поэтому для вычисления частот колебаний в активированном состоянии можно применить теорию малых колебаний, причем значения b_{ij} получаются способом, описанным на стр. 121. Из шести нормальных колебаний нелинейной системы четырех атомов пять лежат в одной плоскости, тогда как шестая представляет собой деформационное колебание, перпендикулярное этой плоскости. Эти две группы колебаний можно рассматривать отдельно, и тогда вековое уравнение шестой степени*, которое требуется решить, распадается на уравнение пятого порядка и линейное уравнение. Значения a_{ij} получаются обычным способом из кинетической энергии системы путем преобразования к нормальным координатам. Вычисления довольно сложны, однако ход расчетов был подробно разработан [18]. Уравнение пятой степени решалось графическим методом, описанным на стр. 123, причем было найдено, что четыре частоты являются действительными, а одна имеет мнимое значение, как и в случае активированного комплекса, состоящего из трех атомов. Шестая частота нормального деформационного колебания определяется решением линейного уравнения.

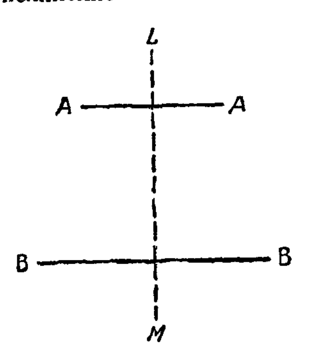


Рис. 32. Одна из плоскостей симметрии активированного комплекса A_2B_2.

Симметричный активированный комплекс [19]. Если активированный комплекс обладает некоторой симметрией, вычисление колебательных частот упрощается благодаря уменьшению порядка определителя. В реакции типа

$$A_2 + B_2 = 2AB,$$

примером которой является реакция $H_2 + I_2 = 2HI$, система в активированном состоянии имеет две плоскости симметрии, одна из которых показана линией LM на рис. 32, а другая находится в плоскости

* Ср. уравнение (29). (*Прим. ред.*)

I II III IV V VI

Рис. 33. Виды колебаний активированного комплекса A_2B_2 (*Олтер* и *Эйринг*).

комплекса, перпендикулярной LM. Вследствие этой симметрии шесть видов колебаний можно подразделить на три класса в зависимости от свойств симметрии (рис. 33). Во-первых, при отражении от плоскости молекулы изменяется знак деформационного колебания I, причем остальные не изменяются; во-вторых, отражение от плоскости LM изменяет знак смещений V и VI, но не изменяет других. Поэтому существуют следующие три класса колебаний: А — I, В — II, III, IV и С — V и VI. Так как эти колебания можно рассматривать отдельно, то задача вычисления частот колебаний сводится к решению одного векового уравнения третьей степени, одного уравнения второй степени и одного линейного уравнения. Это, разумеется, много проще, чем решение векового уравнения шестой степени, и показывает целесообразность применения классификации, основанной на учете свойств симметрии.

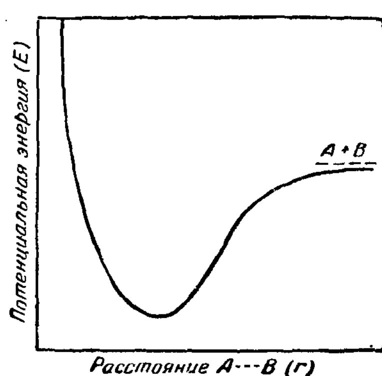


Рис. 34. Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы.

РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ И СОЕДИНЕНИЯ

Барьеры вращательной энергии [20]. В связи с вопросом о поверхностях потенциальной энергии следует особо рассмотреть группу реакций, к которой относятся реакции соединения двух атомов в молекулу, реакции мономолекулярного распада и вообще все реакции вида

$$AB = A + B \qquad \text{или} \qquad A + B = AB,$$

где A и B могут быть атомами или молекулами. В случае двух атомов „поверхность" является двухмерной, т. е. представляет собой простую кривую потенциальной энергии, подобную изображенной на рис. 34. Поскольку эта кривая имеет максимум лишь в бесконечности, можно было бы притти к выводу, что положение активированного комплекса

в этом случае определить нельзя. Однако необходимо иметь в виду, что эта кривая определяет зависимость потенциальной энергии системы двух атомов от расстояния между ними лишь для случая, когда сближение или удаление атомов происходит вдоль одной прямой линии. В общем случае это не имеет места, так как сближающиеся атомы обладают относительным моментом импульса, что соответствует вращению с двумя степенями свободы. Поэтому к значениям потенциальной энергии, определяемым по кривой рис. 34, следует прибавить кинетическую энергию вращения для каждого квантового состояния и для каждого расстояния между атомами. В результате этого на кривой энергии может появиться максимум, подобный изображенному на рис. 35, где кривая *I* представляет собой исходную кривую потенциальной энергии, а кривая *II* — полученную путем сложения потенциальной и вращательной энергии. Для каждого значения вращательного квантового числа получаются различные кривые, но общий вид кривой во всех случаях остается неизменным.

При движении вдоль оси абсцисс слева направо кривая *II* представляет собой изменение энергии при диссоциации $AB = A + B$; при движении справа налево — при соединении $A + B = AB$. Обеим реакциям соответствует, разумеется, одно и то же активированное состояние. Очевидно, что при учете вращательной энергии положение активированного состояния сдвигается из бесконечности в некоторую определенную точку, зависящую от величины вращательного квантового числа J в активированном состоянии. При увеличении J вращательная энергия возрастает, и, как видно из рис. 35, расстояние между атомами в активированном состоянии должно уменьшиться. Действительные междуатомные расстояния в активированном комплексе при различных значениях J можно определить следующим образом. Общая энергия ε, изображаемая кривой *II*, представляет собой сумму потенциальной энергии ε_p, определяемой уравнением Морзе, и вращательной энергии ε_J. Первое слагаемое может быть выражено в виде функций междуатомного расстояния r, как показано на стр. 100. В случае, если взаимодействие между различными формами энергии отсутствует*, вращательная энергия равна

$$\varepsilon_J = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}, \qquad (38)$$

где I представляет собой момент инерции молекулы, равный μr^2, а μ — приведенная масса. Отсюда следует, что величину ε, соответствующую каждому значению J, можно определить при помощи уравнения, в котором единственной переменной является r. Поскольку в активированном состоянии энергия имеет максимум, то $d\varepsilon/dr$ должно равняться

* Предлагаемая здесь авторами трактовка является очень приближенной, так как при значительных отклонениях от положения равновесия нельзя пренебрегать взаимодействием вращательного и колебательного движения. (*Прим. ред.*)

нулю. Поэтому, дифференцируя полученное выражение по r, приравнивая производную нулю и решая это уравнение, можно определить междуатомное расстояние r_J, соответствующее максимуму потенциальной энергии, который относится к данному значению вращательного квантового числа J. Повторяя это вычисление несколько раз, можно рассчитать r_J для ряда различных значений J. Полученный результат для реакций $2H = H_2$ и $2D = D_2$ и обратных реакций представлен на рис. 36*. Из него видно, что при увеличении вращательного квантового числа междуатомные расстояния в активированном состоянии действительно уменьшаются.

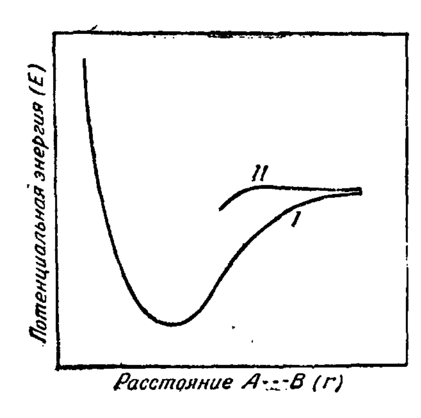


Рис. 35. Кривая энергии двухатомной молекулы: I — без вращательной энергии, II — при наличии вращательной энергии.

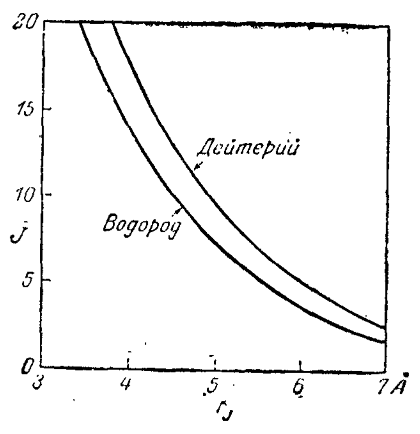


Рис. 36. Междуатомные расстояния в активированном состоянии для различных вращательных квантовых чисел (*Эйринг, Гершинович* и *Сан*).

Определим теперь наиболее вероятные значения J для активированного комплекса при различных температурах, так как отсюда при помощи кривых рис. 36 можно будет найти наиболее вероятные междуатомные расстояния в активированном состоянии. Отметим, что эти расстояния эквивалентны „диаметру столкновения" для реакции соединения.

Вероятность осуществления какого-либо частного состояния вращательной энергии определяется величиной $(2J + 1)\, e^{-\varepsilon_J/kT}$, где $2J + 1$ — мультиплетность состояния и ε_J — вращательная энергия по отношению к некоторому стандартному состоянию. Если в качестве последнего мы выберем энергию разъединенных атомов, то, как видно из

* Очевидно, эти кривые имеют определенный смысл только для целых значений вращательного квантового числа.

рис. 37, вероятность активированного состояния определяется величиной $(2J+1)\cdot e^{-\varepsilon_J^*/kT}$, где

$$\varepsilon_J^* = \varepsilon_J - (D - \varepsilon_v). \qquad (39)$$

В уравнении (39) D представляет собой энергию диссоциации и ε_v — колебательную энергию по отношению к уровню нулевой энергии. Величину вращательной энергии ε_J, соответствующую данному значению J,

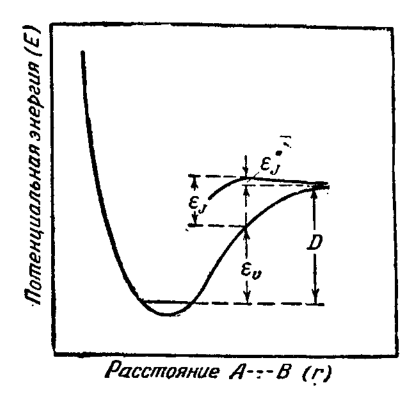


Рис. 37. Кривая энергии двухатомной молекулы; показана эффективная энергия активации, обусловленная вращением.

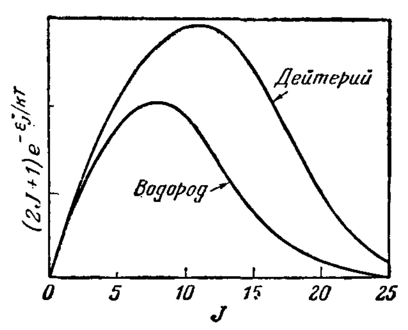


Рис. 38. Определение наиболее вероятного вращательного квантового числа в активированном состоянии (*Эйринг, Гершинович* и *Сан*).

определяют по уравнению (38), причем междуатомные расстояния, необходимые для вычисления I, находят при помощи рис. 36, а ε_v определяют по кривой потенциальной энергии или по соответствующему уравнению Морзе. Следовательно, если известна величина D для какой-либо реакции, то можно рассчитать ε_J^* и отсюда определить вероятность активированного состояния для ряда значений вращательного квантового числа при любой данной температуре.

Результат такого вычисления для реакций $2H = H_2$ и $2D = D_2$ при 500° K графически представлен на рис. 38 *, где по осям координат нанесены значения $(2J+1)e^{-\{\varepsilon_J - (D - \varepsilon_v)\}/kT}$ и J. Для активированного комплекса D_2 наиболее вероятное значение вращательного квантового числа приближенно равняется 10, что, как видно из рис. 36, соответствует междуатомному расстоянию около 4,9 Å. Для активированного комплекса H_2 наиболее вероятное расстояние между атомами 4,8 Å.

* Как и на рис. 36, точки на кривой имеют определенный физический смысл лишь для целых значений вращательного квантового числа J.

При помощи указанных кривых можно определить наиболее вероятный диаметр столкновения, однако большее практическое значение имеет средний диаметр столкновения, поскольку, как видно из рис. 38, активированное состояние распределяется по нескольким вращательным уровням. При не слишком низких температурах сумма вероятностей различных вращательных уровней, которую можно принять равной площади, ограниченной соответствующей кривой и осью абсцисс на рис. 38, приближается к предельному значению $8\pi^2 \bar{I} kT/h^2$ (ср. стр. 181). Отсюда

$$\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\varepsilon_J^*/kT} = \frac{8\pi \bar{I} k^2 T}{h^2}, \qquad (40)$$

где $\bar{I}$ можно рассматривать как средний момент инерции активированного комплекса. Из этого выражения можно рассчитать $\bar{I}$ и, полагая его равным $\mu \bar{r}_J^2$, определить среднее междуатомное расстояние $\bar{r}_J$ в активированном комплексе. Для водорода оно оказалось равным 4, 4 Å, для дейтерия — 4,1 Å. В общем случае для соединения двух частиц, представляющих собой атомы или радикалы, кажущийся диаметр столкновения, соответствующий расстоянию в активированном комплексе, определяется моментом импульса; при обычной температуре он лежит в пределах от 4 до 5 Å.

Энергия активации в реакциях соединения определяется величиной ε_J^*, соответствующей среднему расстоянию в активированном комплексе. Иногда этой величиной можно пренебречь, как, например, в случае реакций соединения атомов или радикалов, когда энергия активации весьма мала или даже равна нулю. Очевидно, энергию активации для обратной реакции диссоциации следует принять равной энергии диссоциации D, отсчитанной от низшего уровня колебательной энергии. Это правило применимо лишь к таким мономолекулярным реакциям, при которых не происходит электронного перехода или других перегруппировок внутри молекулы, приводящих к уменьшению энергии активации.

Рекомбинация свободных радикалов [21]. Соединение двух свободных радикалов является частным случаем реакции соединения атомов. При этом расстояние между центрами сближающихся радикалов в активированном состоянии настолько велико, что колебательные и вращательные степени свободы в этом состоянии и у исходных свободных радикалов можно считать одинаковыми. Энергия активации в собственном смысле слова здесь, повидимому, отсутствует. Радикалы притягиваются друг к другу на больших расстояниях, главным образом за счет поляризационных сил; этим силам противодействует центробежная сила вращения двух радикалов, которые в этом отношении аналогичны двум атомам. Вследствие наложения этих двух сил возникает

небольшой потенциальный барьер, вершина которого соответствует активированному комплексу.

Расстояние между центрами тяжести радикалов в активированном состоянии можно найти при помощи простого расчета, определяя положение максимума энергетической кривой. Обусловленная поляризацией энергия притяжения двух радикалов при относительно большом расстоянии между ними может быть выражена формулой

$$E_{\text{пол.}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \cdot \frac{G_A \cdot G_B}{G_A + G_B}, \tag{41}$$

где α_A и α_B — поляризуемости, а G_A и G_B — ионизационные потенциалы радикалов A и B, а r — расстояние между ними. Предполагая, что система из двух радикалов подобна двухатомному ротатору, энергию ее вращения можно выразить следующим образом:

$$E_{\text{вращ.}} = \frac{J(J+1)\,h^2}{8\pi^2 \mu r^2}, \tag{42}$$

где J — вращательное квантовое число, принимающее любые целочисленные значения, включая нуль, а μ — приведенная масса ротатора. Вычитая уравнение (41) из уравнения (42), дифференцируя затем по r и приравнивая производную нулю, находим значение r^* для максимума энергетической кривой

$$r^* = \left[\frac{36\pi^2 \mu \alpha_A \alpha_B \left(\frac{G_A G_B}{G_A + G_B}\right)}{J(J+1)\,h^2}\right]^{1/4}. \tag{43}$$

Подставляя найденную таким образом величину r в выражения для поляризационной и вращательной энергии и вычитая одно из другого, получаем значение кажущейся энергии активации

$$E_{\text{акт.}} = E^*_{\text{вращ.}} - E^*_{\text{пол.}} = \frac{[J(J+1)\,h^2]^{3/2}}{72\,(\pi^2 \mu)^{3/2} \left[\alpha_A \alpha_B \left(\frac{G_A G_B}{G_A + G_B}\right)\right]^{1/2}}. \tag{44}$$

Применение полученного выражения подробно рассматривается в гл. V.

Приведенные соображения были первоначально развиты для случая реакции между H_2 и H_2^+, для которой расстояние в „активированном" состоянии, повидимому, также велико. Поляризационная энергия в этом случае равна $\alpha\,\mathcal{E}^2/2r^4$, где $\mathcal{E}$ — заряд электрона, а α — поляризуемость молекулы водорода. Применяя описанный выше метод расчета, для активированного состояния получаем

$$r^* = \left[\frac{J(J+1)\,h^2}{8\pi^2 m_H\, \alpha \mathcal{E}^2}\right]^{1/2}, \tag{45}$$

где m_H — масса водородного атома. Соответствующая энергия активации определяется выражением

$$E_{\text{акт.}} = E^*_{\text{вращ.}} - E^*_{\text{пол.}} = \frac{J^2(J+1)^2 h^4}{128\,\pi^4 m_H^2 \alpha \mathcal{E}^2}. \tag{46}$$

УСТОЙЧИВЫЕ И НЕУСТОЙЧИВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Углубления на поверхностях потенциальной энергии. Как было указано выше (стр. 104), поверхности потенциальной энергии часто имеют впадины или углубления на вершинах энергетических перевалов между долинами, соответствующими исходным и конечным веществам реакции. Происхождение подобного типа углублений можно объяснить тем, что при малых междуядерных расстояниях роль кулоновской энергии уменьшается (см. стр. 90). Как указывалось на стр. 104, при построении поверхности потенциальной энергии предполагается, что доля кулоновской энергии в полной энергии системы остается постоянной при всех междуатомных расстояниях; это может привести иногда к ошибочным выводам. Не исключена поэтому возможность, что указанные углубления не имеют никакого реального значения. Тем не менее представляет интерес выяснить их возможное значение для кинетики реакций.

Комплекс H_3[22]. Для реакции между H и H_2 глубина впадины относительно ее края составляет около 1,5 *ккал*. Это может навести на мысль о существовании линейной молекулы H_3, энергия которой на 1,5 *ккал* меньше, чем у активированного комплекса. Однако такая молекула может являться лишь промежуточным образованием, так как потенциальная энергия молекулы H_3 в действительности на 12 *ккал* больше, чем у ее составляющих $H + H_2$. Из этого следует, что линейная молекула H_3 является метастабильной и для ее разложения необходима энергия, приблизительно равная глубине впадины, именно: 1,5 *ккал*. Поэтому продолжительность жизни метастабильной молекулы H_3 должна быть, очевидно, очень невелика.

Эта продолжительность жизни, характеризующая длительность столкновения между H и H_2, можно рассчитать теоретически, основываясь на том факте, что средняя продолжительность жизни является величиной, обратной удельной скорости реакции $H_3 = H_2 + H$. Скорость этой реакции можно определить при помощи методов статистической механики, приведенных в гл. IV. Для этого расчета необходимо знать момент инерции и частоты нормальных колебаний молекулы H_2 и активированного комплекса, которые можно определить, как было показано выше, из поверхности потенциальной энергии. Средняя продолжительность жизни молекулы H_3, вычисленная на основе предположения, что кулоновская энергия составляет 14% от полной энергии связи, равна $6{,}3 \cdot 10^{-13}$ сек; при 20% аддитивной (кулонов-

ской) энергии средняя продолжительность жизни равна 2, 7. 10^{-12} сек. [23]. Сравнение этих величин с данными, вычисленными для активированного состояния при отсутствии предположения о наличии минимума, показывает, что материальная точка, представляющая систему H_3 (ср. стр. 116), должна от 10 до 100 раз прокатиться по дну впадины, прежде чем произойдет диссоциация H_3 на H_2 и H.

Не следует забывать, однако, что вычисления средней продолжительности жизни являются лишь приближенными вследствие весьма приближенного характера поверхности потенциальной энергии, получаемой полуэмпирическим методом.

Комплекс Cl_3 [24]. Хотя молекула H_3 имеет очень малую продолжительность жизни, возможно, что другие подобные трехатомные молекулы, например Cl_3, являются устойчивыми. Рассматривая поверхность потенциальной энергии для реакции $X + X_2$, где X представляет собой атом галоида, можно видеть, что устойчивость молекулы X_3 на 2—4 *ккал* превосходит устойчивость системы $X + X_2$. Так, например, для реакции $Cl + Cl_2 = Cl_3$ $\Delta H = -4{,}1$ *ккал*. Это значение получено при помощи поверхности потенциальной энергии, построенной на основе предположения, что аддитивная (кулоновская) энергия в молекуле хлора составляет 10% от ее энергии связи. Так как в реакции участвуют, повидимому, 3*p*-электроны, кулоновская энергия может быть большей, чем предположено здесь (см. стр. 92), что приведет к увеличению устойчивости молекулы Cl_3. Если это верно, то можно считать, что многие реакции протекают с участием молекулы Cl_3, например, фотохимические реакции при обычных температурах, в которых первой стадией, повидимому, является диссоциация молекулы хлора. Существование молекулы Cl_3 в качестве промежуточной стадии принимается в некоторых случаях для объяснения механизма фотохимической реакции между хлором и водородом, но необходимость подобного допущения не является общепризнанной.

Комплекс CH_5 [25]. Существенный интерес для химии углеводородов представляет рассмотрение поверхности потенциальной энергии для реакции между метаном и атомным водородом

$$CH_4 + H = CH_3 + H_2.$$

При построении этой поверхности принималось, что атом водорода приближается к метану по направлению одной из связей C—H, так что в реакции участвуют только три электрона — по одному от CH_3, H_α и H_β (рис. 39), и задача, таким образом, сводится к трехэлектронной проблеме. Дополнительная резонансная энергия, появляющаяся при учете всех девяти электронов, очень мало влияет на конечный результат.

Результаты вычислений показаны на рис. 40, причем за начало отсчета принята энергия системы $CH_4 + H$. На этом рисунке интерес-

ным для нас является наличие относительно глубокой впадины на вершине энергетического перевала. Ввиду того, что дно этой впадины лежит на 8 *ккал* ниже уровня энергии системы $CH_4 + H$, можно предположить, что этой впадине соответствует устойчивая молекула вида $H—H—CH_3$. Для разложения этой молекулы на CH_4 и H необходимо затратить энергию активации, равную приблизительно 17 *ккал*, так как при этом системе необходимо подняться со дна впадины, соответствующего комплексу CH_5, до ее края, через который система должна перейти, прежде чем попасть в долину, параллельную оси $H_\alpha—H_3$ *. Относитель-

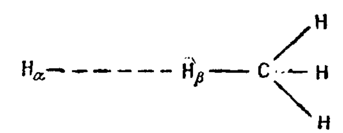


Рис. 39. Приближение атома водорода к молекуле метана.

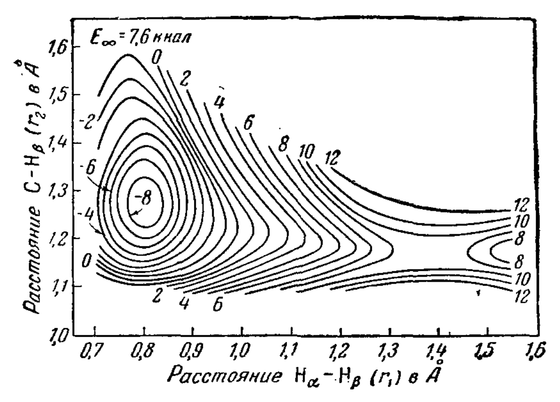


Рис. 40. Поверхность потенциальной энергии для системы, состоящей из атома водорода и молекулы метана *(Горин, Каузман, Вальтер и Эйринг)*.

ной устойчивостью молекулы $H—H—CH_3$ можно было бы объяснить некоторые интересные явления в реакциях, в которых принимают участие метан и водород (см. стр. 254).

РЕЗОНАНСНАЯ (ОБМЕННАЯ) ЭНЕРГИЯ

Пересечение поверхностей потенциальной энергии [26]. Для реакции

$$WX + YZ = XY + WZ$$

распределение связей в начальном и конечном состоянии может быть

* Как видно из формы поверхности потенциальной энергии (рис. 40), разложение CH_5 на $CH_3 + H_2$, т. е. переход вдоль долины, параллельной оси $C—H_3$, может требовать меньшей энергии активации, которая, однако, должна равняться, по крайней мере, 6—8 *ккал*.

представлено следующими валентными схемами:

$$\underset{(A)}{W-X\quad Y-Z}\qquad\qquad \underset{(B)}{X-Y\quad W-Z.}$$

Как было показано на стр. 69, третье состояние, представляющее собой комбинацию A и B с перекрещенными связями, не является независимым, и потому его учитывать не следует. Энергия этой системы определяется решением векового уравнения (173) гл. II. Из последнего вытекает уравнение (206), на основании которого строится полная поверхность потенциальной энергии. Поэтому мы можем считать, что одно из решений уравнения

$$\begin{vmatrix} H_{AA}-\Delta_{AA}E & H_{AB}-\Delta_{AB}E \\ H_{BA}-\Delta_{BA}E & H_{BB}-\Delta_{BB}E \end{vmatrix}=0 \qquad (47)$$

представляет собой поверхность потенциальной энергии для рассматриваемой реакции. Напомним (стр. 77), что величины H и Δ определяются выражениями

$$H_{AA}=\int \Psi_A \mathbf{H} \Psi_A\, d\tau,\quad H_{BB}=\int \Psi_B \mathbf{H} \Psi_B\, d\tau,$$

$$H_{AB}=H_{BA}=\int \Psi_A \mathbf{H} \Psi_B\, d\tau \qquad (48)$$

и

$$\Delta_{AA}=\int \Psi_A \Psi_A\, d\tau,\quad \Delta_{BB}=\int \Psi_B \Psi_B\, d\tau,\quad \Delta_{AB}=\Delta_{BA}=\int \Psi_A \Psi_B d\tau, \qquad (49)$$

где Ψ представляют собой собственные функции для состояний A и B. В случае, когда отсутствует взаимодействие между состояниями A и B или, как часто говорят, когда собственные функции A и B не перекрываются, члены H_{AB} и Δ_{AB} равны нулю. При этом получаются следующие решения уравнения (47):

$$\text{(a)}\ E_A=\frac{H_{AA}}{\Delta_{AA}}\quad \text{и}\quad \text{(б)}\ E_B=\frac{H_{BB}}{\Delta_{BB}}. \qquad (50)$$

Уравнение (50,а) определяет поверхность потенциальной энергии для системы с распределением связей, соответствующим начальному состоянию, а уравнение (50,б) — для системы с распределением связей, соответствующим конечному состоянию *. Эти две поверхности пересекаются вдоль линии, для которой $E_A=E_B$. Ордината нижней точки этой линии представляет собой энергию активации реакции перехода конфигурации A в конфигурацию B. Если собственные функции начального и конечного состояний в значительной степени перекрываются, то необходимо учитывать также обменные интегралы H_{AB} и Δ_{AB}, что приводит к закруглению поверхностей вблизи линии их пересечения. Это схематически показано на рис. 41, изображающем профиль поверхностей потенциальной энергии A и B и закругление вблизи точки пересечения, возникающее вследствие взаимодействия собственных функций состояний A и B. Обусловленное этим уменьшение энергии активации E_{AB} равно резонансной или обменной энергии в активированном состоянии. Это уменьшение энергии возникает вследствие вырождения системы в точке пересечения, в которой система имеет две собственных функции Ψ_A и Ψ_B, соответствующие двум состояниям A и B с различным распределением связей, но энергии этих двух состояний равны друг другу. Применяя затем теорию возмущения или вариационный метод, для энергии системы получаем два значения E_A+E_{AB} (верхнее) и E_A-E_{AB} (нижнее), причем, очевидно, $E_A=E_B$. Как показано на рис. 41, это приводит к появлению двух поверхностей — верхней и нижней, соответствующих двум решениям уравнения (205) гл. II, причем истинному реакционному пути отвечает нижняя поверхность.

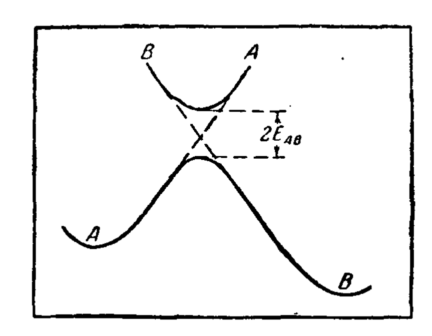


Рис. 41. Пересечение поверхностей потенциальной энергии.

* К тем же заключениям можно притти, если исходить из двух независимых состояний A и B, для каждого из которых волновое уравнение имеет вид: $\mathbf{H}\,\phi_i=E\,\phi_i$. Умножая обе части на ϕ_i и интегрируя по пространству конфигураций, находим $\int \phi_i \mathbf{H}\,\phi_i\,d\tau=E\int \phi_i\,\phi_i\,d\tau$, что эквивалентно выражению $E=H_{ii}/\Delta_{ii}$.

Величина резонансной энергии. Как было показано на стр. 84, величина Δ_{AA} в уравнении (50) приближенно равна коэфициенту при кулоновской энергии Q в выражении для H_{AA}. Эта последняя величина, в нашем случае равная E_A, согласно уравнению (197) гл. II, определяется выражением

$$E_A=\frac{H_{AA}}{\Delta_{AA}}=Q+[(ab)+(cd)]-{}^1/_2[(ac)+(bd)+(ad)+(bc)]= \qquad (51)$$

$$=Q+J_b+{}^1/_2J_n, \qquad (52)$$

где J_b — сумма обменных интегралов для связанных атомов, а J_n — соответствующая сумма для несвязанных атомов. Если аналогично стр. 84, ввести сокращения

$\alpha_1+\alpha_2=\alpha$ для $(ab)+(cd)$, $\beta_1+\beta_2=\beta$ для $(ac)+(bd)$ и
$\gamma_1+\gamma_2=\gamma$ для $(ad)+(bc)$,

то получим

$$E_A=Q+[\alpha-{}^1/_2(\beta+\gamma)]. \qquad (53)$$

Если учесть резонансную энергию, то энергия верхней поверхности определяется уравнением (205) гл. II

$$E = Q + \{ {}^1/_2 [(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2] \}^{1/2}. \quad (54)$$

Отсюда значение резонансной энергии равно

$$E_{AB} = E - E_A =$$
$$= \{ {}^1/_2 [(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2] \}^{1/2} - [\alpha - {}^1/_2 (\beta + \gamma)]. \quad (55)$$

Величину этой энергии можно легко определить при помощи простого геометрического построения, подобного тому, которое было описано на стр. 97 при определении первого члена в правой части уравнения (55). Как показано на рис. 42, для определения величины $\alpha - {}^1/_2(\beta + \gamma)$ из точек P и Q опускают перпендикуляры на RS. Легко понять, как при помощи подобного построения можно определить значение резонансной энергии. Очевидно, что последнее может быть значительным, так как обменные энергии α, β и γ составляют бо́льшую часть от общей энергии связи. Резонансной энергией можно пренебречь лишь в некоторых случаях, например, когда и β и γ малы по сравнению с α или для неадиабатических процессов (см. стр. 151).

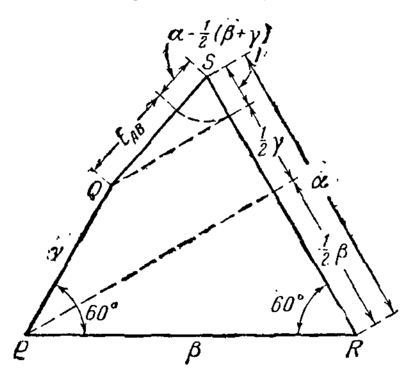


Рис. 42. Графическое определение резонансной энергии в активированном состоянии.

ПРОФИЛИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Сечения поверхности потенциальной энергии [27]. Для наглядного изображения пути химической реакции типа $X + YZ = XY + Z$, где X, Y и Z являются атомами или радикалами (напр. CH_3), не изменяющимися в течение реакции, оказывается полезным следующий метод, который позволяет судить о природе некоторых факторов, определяющих энергию активации.

Пусть поверхность потенциальной энергии рассматриваемой реакции изображается рис. 43, на котором сечение I' показывает изменение потенциальной энергии молекулы YZ в зависимости от расстояния Y—Z, когда атом X находится далеко от YZ. Нижняя часть этой кривой, имеющей обычную форму для двухатомных молекул, показана в виде кривой I' на рис. 44, на котором по оси ординат отложена энергия, по оси абсцисс — расстояние Y—Z. Можно считать, что эта кривая изображает потенциальную энергию для начальной стадии

реакции. При приближении атома X к молекуле YZ кривые потенциальной энергии будут определяться рядом сечений поверхности (рис. 43), параллельных I'. Наконец, когда X приблизится к YZ настолько близко, что образуется активированное состояние X—Y—Z, сечение будет находиться при I. Вид соответствующей кривой, при условии, что реакция не происходит, показан на рис. 44 (кривая I). Если X не взаимодействует в заметной степени с атомом Z, то кривая подобна кривой потенциальной энергии I' для нормальной молекулы YZ. Разность энергий наиболее низких участков кривых I и I' обусловлена энергией отталкивания между X и YZ при переходе от нормального состояния к активированному.

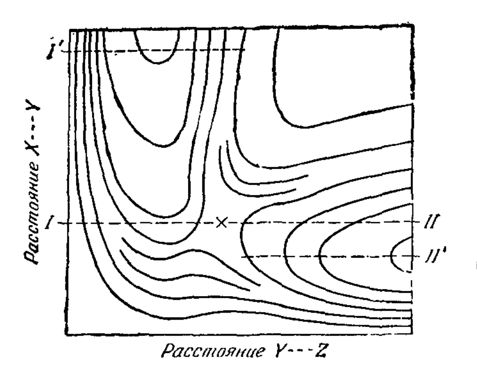


Рис. 43. Сечения поверхности потенциальной энергии.

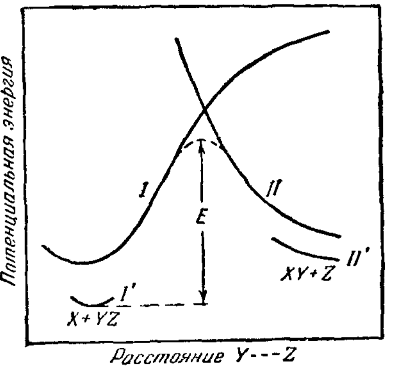


Рис. 44. Кривые потенциальной энергии для реакции $X + YZ = XY + Z$ (*Огг* и *Поляньи: Гиншельвуд, Лейдлер* и *Тимм*).

Рассмотрим теперь сечение II', проходящее через долину, параллельную оси абсцисс (рис. 43). При переходе справа налево, т. е. по мере приближения атома Z к молекуле XY, в которой атомы сохраняют свое равновесное расстояние, потенциальная энергия возрастает вследствие отталкивания между XY и Z. Соответствующая кривая, часто называемая „кривой отталкивания", для различных расстояний Y—Z частично представлена в виде кривой II' на рис. 44. При увеличении расстояния X—Y будут получаться различные кривые, аналогичные по форме, но расположенные на более высоких уровнях. Кривая отталкивания для расстояний, соответствующих активированному состоянию, и при условии, что реакция не происходит, определяется сечением поверхности потенциальной энергии вдоль линии II. Этой кривой соответствует кривая II на рис. 44. Разность между ординатами нижних участков кривых II и II' равна энергии, необходимой для увеличения расстояния между атомами X и Y, начиная от равновесного расстояния и кончая расстоянием в активированном

комплексе, при условии, что атом Z достаточно удален, т. е. что расстояние Y — Z велико.

Как указывалось выше, отдельные кривые *I* и *II* построены в предположении, что не происходит ни прямая, ни обратная реакции X + YZ = XY + Z. Однако пересечение кривых потенциальной энергии показывает, что в действительности реакция имеет место. Если при этом нет перекрывания собственных функций для исходного и конечного состояний, т. е. если резонансная энергия равна нулю, то точка пересечения кривых *I* и *II* определяет положение активированного состояния реакции, поскольку в этой точке расстояния как между X и Y, так и между Y и Z те же, что и в активированном состоянии. Наличие резонансной энергии приводит, как показано на рис. 44 пунктирной линией, к некоторому закруглению, поэтому в действительности имеет место непрерывный переход от состояния X + YZ к состоянию XY + Z. Максимум на действительной кривой соответствует активированному состоянию, причем величина энергии активации *E* (без учета нулевой энергии) изображается расстоянием по вертикали от этого максимума до минимума на кривой *I'*, представляющего собой начальное состояние, когда X удален от YZ на большое расстояние.

Полученные описанным выше способом кривые, представляющие собой сечение поверхности потенциальной энергии вдоль линии, проходящей через активированное состояние, носят название „профилей потенциальной энергии".

Факторы, определяющие форму профилей потенциальной энергии [28]. Из рис. 44 видно, что энергию активации определяют следующие четыре фактора, которые более подробно рассматриваются ниже:

1) прочность разрываемой связи Y — Z,
2) энергия отталкивания между X и YZ,
3) энергия отталкивания между XY и Z,
4) прочность связи X — Y.

1) Чем больше прочность связи Y — Z, тем больше энергия диссоциации молекулы YZ и, следовательно, тем выше должен быть тот энергетический уровень, к которому асимптотически приближается правая ветвь кривой *I*. Из этого следует, что чем прочнее связь Y — Z, тем круче должна быть кривая *I* и, следовательно, тем выше должна быть энергия активации, так как точка пересечения кривых *I* и *II* должна отвечать бо̀льшим значениям энергии.

2) Как уже было сказано, наличие энергии отталкивания между X и YZ приводит к смещению кривой потенциальной энергии *I* по отношению к *I'*. Чем больше отталкивание, тем больше смещается кривая *I* вверх и тем выше энергия активации.

3) При увеличении энергии отталкивания между XY и Z кривая *II* с уменьшением расстояния Y — Z поднимается быстрее, что приводит к повышению энергии активации.

4) Положение кривой *II'* определяется потенциальной энергией молекулы XY в равновесном состоянии и, следовательно, теплотой диссоциации молекулы или, иначе говоря, прочностью связи X — Y. Чем больше энергия этой связи, тем ниже потенциальная энергия XY. Разность между уровнями *II* и *II'* невелика и равна энергии, необходимой для увеличения длины связи X — Y от равновесного значения до значения, соответствующего активированному состоянию. Таким образом, положение кривой *II* определяется почти исключительно энергией связи X — Y. Уменьшение этой величины приводит к сдвигу кривой *II* вниз и, следовательно, к уменьшению энергии активации.

Из сказанного следует, что увеличение факторов 1), 2) и 3) должно приводить к увеличению энергии активации реакции рассматриваемого типа, в то время как увеличение фактора 4) должно вызывать противоположный эффект. Первые три фактора можно назвать „инерцией", а последний — „движущей силой" химической реакции. Резонансный эффект должен, разумеется, во всех случаях содействовать понижению энергий активации, причем понижение это тем больше, чем больше величина обменного интеграла.

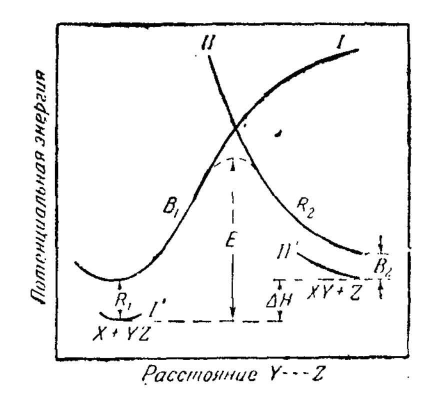


Рис. 45. Кривые потенциальной энергии отталкивания и связи *(Огг и Поляньи)*.

Построение профилей потенциальной энергии [29]. Если пренебречь резонансной энергией, то во многих случаях можно построить приблизительный профиль потенциальной энергии для реакции, исходя из экспериментальных данных, причем нет необходимости делать какие-либо предположения о кулоновской и обменной составляющих энергии связи.

Поскольку реакция стремится протекать по наиболее благоприятному пути, мы можем ограничиться случаем линейного расположения трех атомов, участвующих в реакции; как было показано выше (стр. 98), потенциальная энергия системы в этих условиях является минимальной. Принимая во внимание четыре фактора, определяющие энергию активации, и пренебрегая резонансной энергией, можно определить характер и положение кривых, составляющих энергетический профиль.

На рис. 45 горизонтальная прямая *I'* изображает уровень потенциальной энергии начального состояния, когда молекула YZ находится в нормальном состоянии и атом X — в бесконечности, а прямая *II'* — уровень потенциальной энергии конечного состояния, когда молекула XY находится в нормальном состоянии и атом Z — в бесконечности. Расстояние между этими уровнями равно изменению энергии системы

в результате рассматриваемой реакции, т. е. величине ΔH, если реакция протекает при постоянном давлении, или величине ΔE, если реакция протекает при постоянном объеме. Кривая *I*, изображающая изменение энергии связи B_1 молекулы YZ, расположена выше кривой *I'* на величину R_1, равную энергии отталкивания между X и YZ. Кривая *II*, изображающая энергию отталкивания R_2 между XY и Z, расположена выше кривой *II'* на величину B_2, равную энергии растяжения связи X—Y. Таким образом, потенциальная энергия системы в начальном состоянии равняется R_1+B_1, а в конечном состоянии — R_2+B_2. Точка пересечения этих двух кривых указывает активированное состояние, откуда можно определить энергию активации E.

Для двухатомной гомеополярной молекулы энергия связи определяется соответствующим уравнением Морзе. Для ионных соединений можно воспользоваться уравнениями вида

$$B=-\frac{\varepsilon^2}{r}+be^{-r/\rho} \qquad (56)$$

или

$$B=-\frac{\varepsilon^2}{r}+br^{-9}, \qquad (57)$$

в которых первый член в правой части определяет кулоновское притяжение между однозарядными ионами, а второй член — энергию отталкивания между их электронными оболочками, подобными оболочкам благородных газов. В этих уравнениях ε — заряд электрона, r — междуядерное расстояние. Постоянная b определяется из условия, чтобы при r, равном нормальному междуядерному расстоянию r_0, производная dB/dr обращалась в нуль. Постоянную ρ в уравнении (56) можно принять равной $0{,}345\cdot10^{-8}$ *см*. Энергию отталкивания можно вычислить по уравнению [80]

$$R=br^{-9}-cr^{-6}, \qquad (58)$$

где b находят таким же путем, как и в уравнениях (56) и (57); величина cr^{-6} обусловлена ван-дер-ваальсовскими силами притяжения и при расстояниях, характерных для активированного комплекса, ею можно пренебречь. Если одна из реагирующих частиц является ионом, а вторая — молекулой или радикалом, то в их энергию взаимодействия войдет член $-\alpha\varepsilon^2/2r^4$, выражающий электростатическое притяжение; здесь величина α представляет собой поляризуемость молекулы или радикала. При построении кривых потенциальной энергии $E_A=R_1+B_1$ и $E_B=R_2+B_2$, для которых по оси абсцисс откладывается расстояние Y—Z, их относительное расположение определяется из условия, чтобы разность уровней *I'* и *II'* (рис. 45) равнялась теплоте реакции. Применение этого приближенного метода определения энергии активации будет описано в гл. V.

Энергия отталкивания [31]. В некоторых случаях, например для реакций типа

$$Na+Cl\cdot R=NaCl+R,$$

где R — алкильный радикал, энергия отталкивания между реагирующими молекулами, повидимому, очень мала. Атом натрия, например, может приближаться к атому хлора, связанному гомеополярной связью с каким-либо другим атомом, вплоть до нормального расстояния между ионами в хлористом натрии, не испытывая заметного отталкивания. Для реакций, при которых выполняется это условие, величиной R_1 можно пренебречь, и тогда вычисления значительно упрощаются. Поэтому представляет интерес определить условия, при которых энергия отталкивания становится малой.

Уравнение (53) для потенциальной энергии, в котором пренебрегается резонансной энергией, т. е. в котором β и γ предполагаются малыми, можно написать в виде

$$E_A=A+B+C+\left[\alpha-\frac{1}{2}(\beta+\gamma)\right], \qquad (59)$$

где A, B и C представляют собой кулоновские энергии для трех возможных двухатомных молекул YZ, XY и XZ соответственно. Величина $A+\alpha$ выражает полную энергию связи B_1 молекулы YZ и, следовательно, остаточный член $B+C-\frac{1}{2}(\beta+\gamma)$ равняется энергии отталкивания R_1. Эта величина, очевидно, будет мала либо при условии, когда все слагаемые B_1, C_1, β и γ малы, либо если

$$B+C\approx\frac{1}{2}(\beta+\gamma).$$

Это условие удовлетворяется, если кулоновская энергия составляет 33% от полной энергии связи. Следовательно, можно принять, что энергия отталкивания мала, когда реакция происходит в основном между атомами, валентные электроны которых имеют главное квантовое число 3 (ср. табл. 4, стр. 92).

Теплота реакции и энергия активации [32]. Предполагая энергию отталкивания малой, можно притти к интересным выводам относительно параллельного изменения энергии активации и теплоты реакции в некоторых реакциях определенного типа.

Рассмотрим, например, реакцию

$$M+Cl\cdot R=M^+Cl^-+R,$$

где M — щелочной металл, а R — алкильный радикал. Если отталкивание между M и Cl·R мало, что весьма вероятно, то кривая *I* (рис. 45) должна быть одной и той же, независимо от природы щелочного металла. *Наклон* кривой отталкивания *II* также во всех случаях должен

быть одинаков*, но ее положение вдоль оси энергий зависит от теплового эффекта данной реакции. На рис. 46 изображены кривые *IIa* и *IIb* для щелочных металлов M_a и M_b. Если энергии связи ионов с хлором различаются не слишком сильно, то, очевидно, разница в теплотах реакции должна быть равна ΔQ. Соответствующее изменение энергии активации равно ΔE. Очевидно, должна существовать зависимость между этими двумя величинами; можно принять, что она имеет вид $\Delta E = x\Delta Q$, где значение коэфициента x лежит между нулем и единицей **. Таким образом, можно ожидать, что в ряду реакций

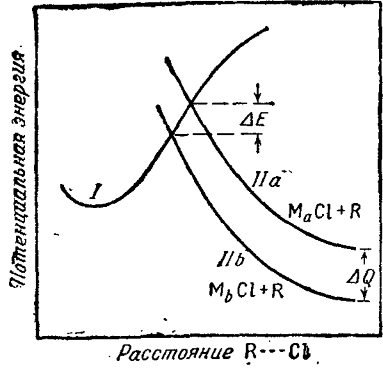


Рис. 46. Кривые потенциальной энергии для реакции между атомом щелочного металла (M_a или M_b) и молекулой R·Cl (*Эванс* и *Поляньи*).

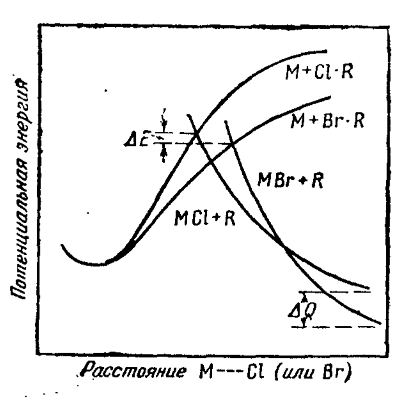


Рис. 47. Кривые потенциальной энергии для реакции между атомом щелочного металла и молекулой R·Cl или R·Br (*Эванс* и *Поляньи*).

металлов Li, Na, K и т. д. с каким-либо определенным галоидопроизводным, например RCl, энергии активации должны быть расположены в той же последовательности, что и теплоты реакции. Это общее правило справедливо также и в том случае, когда щелочной металл и галоид остаются без изменения, а радикал R изменяется. В этих условиях кривая *II* (рис. 45) почти не изменяется, так как силы отталкивания действуют в основном между галоидом и углеродным атомом радикала R, однако положение кривой *I*, определяемое прочностью связи R—Cl, изменяется. Очевидно, если в реакции M + ClR один из крайних атомов, т. е. атом M или R, меняется, то должен существовать параллелизм между теплотой реакции и энергией активации. Однако если меняется центральный атом, в данном случае Cl, то такой параллелизм не обязателен. Это можно пояснить графически при помощи рис. 47; кривая, изображающая энергию связи между гало-

* Следует отметить, что энергией отталкивания между Cl^- (в молекуле M^+Cl^-) и радикалом R пренебрегать нельзя.

** Здесь имеются в виду абсолютные значения ΔE и ΔQ. (*Прим. ред.*)

идом и радикалом R, изменяет свой наклон, одновременно изменяются наклон и положение кривой отталкивания. В изображенном на рис. 47 частном случае теплота реакции и энергия активации изменяются в противоположных направлениях: первая величина возрастает при переходе от Cl к Br, тогда как вторая при этом уменьшается, что и было в действительности обнаружено для реакций натрия с CH_3Cl и CH_3Br и с C_6H_5Cl и C_6H_5Br в парообразном состоянии [33].

ТРАНСМИССИОННЫЙ КОЭФИЦИЕНТ

Как было указано выше, вследствие искривления ложбины, по дну которой пролегает путь реакции на поверхности потенциальной энергии, имеется определенная вероятность того, что система, обладающая достаточной энергией для достижения активированного состояния, вернется назад в исходное состояние (стр. 110). Рассмотрим теперь этот вопрос более подробно. Для уточнения задачи целесообразно исследовать отдельно адиабатические реакции, т. е. процессы, полностью протекающие на одной поверхности потенциальной энергии, и неадиабатические реакции, когда имеется возможность перехода с одной поверхности на другую.

Адиабатические реакции. Предположим, что в некоторой адиабатической реакции исходные вещества и продукты реакции находятся в полном тепловом равновесии. В этом случае система, находящаяся на вершине энергетического барьера, т. е. в активированном состоянии, имеет одинаковую вероятность перейти из первой долины во вторую и из второй в первую. Из общего числа систем, двигающихся от первой долины, т. е. от исходного состояния, ко второй долине, т. е. к конечному состоянию, при равновесии лишь доля $\varkappa$ может действительно покинуть исходное состояние и перейти непосредственно к конечному, не возвращаясь обратно в исходное состояние. Эта доля $\varkappa$ называется „трансмиссионным коэфициентом", который имеет большое значение в статистической теории скоростей процессов, описанной в гл. IV.

На рис. 48 схематически изображены начальное, активированное и конечное состояния [34]. Пусть *A* представляет собой число систем, достигающих в единицу времени активированного состояния *непосредственно* из исходного состояния, и *B* — число систем, приходящих *непосредственно* из конечного состояния. Обозначим через ρ_i и ρ_f вероятности отражения слева направо и справа налево соответственно. В предположении, что вероятность перехода через активированное состояние для данной системы не зависит от того, сколько раз система предварительно переходила через это состояние, легко показать, что число переходов через активированное состояние слева направо $(N_{l \to r})$ и число переходов справа налево $(N_{r \to l})$

определяется выражениями:

$$N_{l\to r}=A(1+\rho_i\rho_f+\rho_i^2\rho_f^2+\ldots)+B\rho_i(1+\rho_i\rho_f+\rho_i^2\rho_f^2+\ldots)= \quad (60)$$

$$=(A+B\rho_i)(1-\rho_i\rho_f)^{-1}; \quad (61)$$

$$N_{r\to l}=A\rho_f(1+\rho_i\rho_f+\rho_i^2\rho_f^2+\ldots)+B(1+\rho_i\rho_f+\rho_i^2\rho_f^2+\ldots)= \quad (62)$$

$$=(A\rho_f+B)(1-\rho_i\rho_f)^{-1}. \quad (63)$$

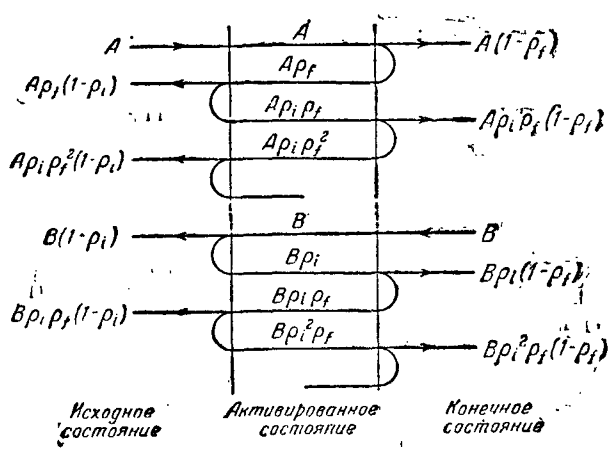


Рис. 48. Вычисление трансмиссионного коэфициента (*Гиршфельдер* и *Вигнер*).

При тепловом равновесии число переходов в одном направлении равно числу переходов в противоположном направлении, т. е.

$$N_{l\to r}=N_{r\to l}.$$

Из уравнений (61) и (63) находим

$$B=A(1-\rho_f)(1-\rho_i)^{-1}. \quad (64)$$

Подставляя значение B из уравнения (64) в (61), получаем

$$N_{l\to r}=A(1-\rho_i)^{-1}. \quad (65)$$

Число систем, покидающих исходное состояние и достигающих конечного состояния ($N_{i\to f}$) без возврата к исходному, равно

$$N_{i\to f}=A(1-\rho_f)(1+\rho_i\rho_f+\rho_i^2\rho_f^2+\ldots)= \quad (66)$$

$$=A(1-\rho_f)(1-\rho_i\rho_f)^{-1}. \quad (67)$$

Трансмиссионный коэфициент $\varkappa$, по определению, равен отношению

$$N_{i\to f}/N_{l\to r}.$$

Следовательно, из уравнений (65) и (67) находим

$$\varkappa=\frac{(1-\rho_i)(1-\rho_f)}{1-\rho_i\rho_f}. \quad (68)$$

Отсюда видно, что трансмиссионный коэфициент будет близок к единице при условии, если обе вероятности отражения ρ_i и ρ_f малы, т. е. если мала вероятность возвращения в исходное или конечное состояние после перехода через активированное состояние. Исходя из уравнения (68), при помощи методов волновой механики можно показать, что для системы, имеющей несколько степеней свободы, величина $\varkappa$ зависит от взаимных переходов поступательной и колебательной энергий, т. е. от кривизны ложбины, вдоль которой пролегает путь реакции. Однако возможно, что если колебание совершается достаточное число раз за время приближения системы к активированному состоянию вдоль реакционного пути, то трансмиссионный коэфициент будет порядка единицы.

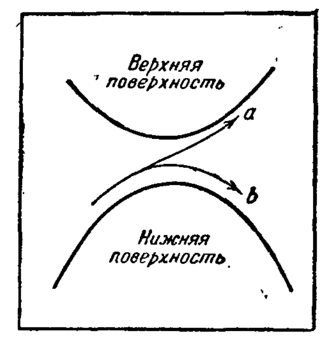


Рис. 49. Переход с нижней на верхнюю поверхность потенциальной энергии при неадиабатических реакциях.

Неадиабатические реакции. Если резонансная энергия в активированном состоянии невелика, то верхняя и нижняя поверхности, которые образуются в результате пересечения поверхностей потенциальной энергии исходного и конечного состояний (стр. 141), расположены близко друг к другу. В этих случаях имеется сравнительно большая вероятность того, что активированный комплекс перейдет с низшей поверхности на верхнюю (рис. 49, путь *a*), вместо того чтобы продолжать путь вдоль координаты реакций (путь *b*). Это приводит к уменьшению доли систем, переходящих из исходного состояния непосредственно в конечное, т. е. к уменьшению трансмиссионного коэфициента, по сравнению со случаями, когда переход с одной поверхности на другую невозможен. Реакции, в которых имеется относительно большая вероятность перехода с нижней поверхности потенциальной энергии на верхнюю, носят название „неадиабатических". Они протекают обычно, когда реакция сопровождается электронным переходом, т. е. изменением мультиплетности. В этих случаях перекрывание собственных функций исходного и конечного состояний мало, и резонансной энергией, обусловленной их взаимодействием (стр. 141), можно пренебречь. Хотя неадиабатические реакции, повидимому, всегда сопровождаются электронным переходом, обратное положение не всегда справедливо. Иногда, как, например, при реакции разложения закиси

азота (стр. 324), возможно, что в активированном состоянии заметный резонанс обусловлен другими формами взаимодействия, которые обычно столь малы, что их можно не учитывать.

Как будет показано в гл. VI при рассмотрении реакций, связанных с электронными переходами, трансмиссионный коэфициент зависит от вероятности того, что реагирующая система останется на нижней поверхности. Вопрос о вероятности перехода с одной поверхности на другую χ был рассмотрен Л. Д. Ландау [35] и Ценером [36]. Для этой величины Ценером было дано следующее выражение:

$$\chi = e^{-4\pi^2\varepsilon^2/hv\,|s_i - s_f|}, \tag{69}$$

где 2ε обозначает энергию, соответствующую минимальному расстоянию между верхней и нижней поверхностями и, следовательно, ε — резонансную энергию активированного состояния; v — скорость, с которой система проходит через это состояние, и $|s_i - s_f|$ — абсолютную величину разности угловых коэфициентов двух касательных к начальной и конечной поверхностям в точке их пересечения. Это уравнение справедливо лишь при условии, что $\varepsilon \ll \frac{1}{2}\mu v^2$, где μ — приведенная масса системы.

Вероятность ρ того, что система останется на нижней поверхности, равна $1 - \chi$, и, следовательно,

$$\rho = 1 - e^{-4\pi^2\varepsilon^2/hv\,|s_i - s_f|}. \tag{70}$$

Если резонансная энергия ε мала, то экспоненциальную функцию можно разложить в ряд и пренебречь всеми членами, содержащими ε в степени больше двух, откуда получим

$$\rho = \frac{4\pi^2\varepsilon^2}{hv\,|s_i - s_f|}. \tag{71}$$

Если нет заметного перекрывания собственных функций начального и конечного состояний, т. е. если члены оператора Гамильтона, выражающие обычное электростатическое взаимодействие, не составляют заметной доли общей энергии, то величину ε в уравнении (69) следует рассматривать как энергию возмущения, обусловленную магнитными и другими аналогичными взаимодействиями (см. стр. 327).

Зная величину ε, можно рассчитать значение ρ или χ; желательно, однако, усреднить полученные результаты по всем скоростям или, точнее, по всем импульсам p системы. Среднее значение ρ определяется выражением [37]

$$\bar{\rho} = \frac{\int_0^\infty \rho e^{-p^2/2\mu kT} dp}{\int_0^\infty e^{-p^2/2\mu kT} dp}. \tag{72}$$

Из уравнения (72) при помощи численного интегрирования можно определить $\bar{\rho}$ как функцию от $4\pi^2\varepsilon^2\mu^{1/2}/(2kT)^{1/2}|s_i - s_f|$. Истинное значение $\bar{\rho}$ и, следовательно, трансмиссионного коэфициента зависят как от величины резонансной энергии ε, так и от значения $|s_i - s_f|$. В общем случае $\bar{\rho}$ возрастает с увеличением резонансной энергии ε и, если эта последняя превосходит $\frac{1}{2}kT$, то $\bar{\rho}$ приближается к единице и почти все системы остаются на нижней поверхности.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЛЯ АКТИВИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Несмотря на то, что единственный удовлетворительный путь определения свойств активированного комплекса состоит в полном вычислении поверхности потенциальной энергии, были предложены различные приближенные, чисто эмпирические методы расчета энергии активации и размеров активированного комплекса.

Так, например, было найдено, что в активированной молекуле длина валентной связи возрастает приблизительно на 10% по сравнению с ее величиной в нормальном состоянии. Таким образом, на основании этого приближенного общего правила можно определить размеры активированного комплекса, не имея других, более точных данных.

Для экзотермической реакции

$$WX + YZ = XY + WZ$$

энергия активации оказывается приближенно равной одной четверти суммы энергий связей W — X и Y — Z. Если через D_{W-X} и D_{Y-Z} обозначить теплоты диссоциации двухатомных молекул WX и YZ, то, согласно этому правилу,

$$E = \frac{1}{4}(D_{W-X} + D_{Y-Z}). \tag{73}$$

Некоторые примеры применения этого правила представлены в табл. 5, из которой видно, что соответствие между рассчитанными и экспериментальными энергиями активации является довольно хорошим.

Таблица 5

Вычисление энергии активации по эмпирическому правилу

Реакция	Энергия активации, *ккал*	
	вычисленная	экспериментальная
$H_2 + I_2 = 2HI$	40	40
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	43	> 43
$H_2 + H_2 = H_2 + H_2$	52	> 57
$I_2 + Cl_2 = 2ICl$	26	> 15
$H_2 + ICl = HI + HCl$	42	> 34

Энергии активации экзотермических реакций между атомом и двухатомной молекулой

$$X+YZ=XY+Z$$

в общем случае невелики, особенно, если X — атом водорода. Соответствующие значения лежат между нулем и 10 *ккал* и, поскольку энергия связи Y — Z представляет собой величину порядка 50—100 *ккал*, можно считать, что энергия активации составляет приблизительно 5% от энергии той связи, которая разрывается при экзотермическом направлении реакции. Пренебрегая взаимодействием между атомами X и Z, на основании уравнения Лондона, можно притти к заключению, что энергия активации представляет собой некоторую определенную долю энергии связи Y — Z, зависящую от соотношения между кулоновской и резонансной энергиями. Если принять, что кулоновская энергия составляет 14% от полной энергии связи, то энергия активации получится равной 0,055 D', где D' — энергия диссоциации плюс нулевая энергия двухатомной молекулы YZ [38]. Для эндотермической реакции энергию активации следует находить путем сложения теплоты реакции и энергии активации обратного, т. е. экзотермического процесса. Если полагать, что энергия активации составляет 5,5% от энергии диссоциации, то для реакций, протекающих с участием атомного водорода, вычисленные значения оказываются в соответствии с экспериментальными. Однако так как последние во всех случаях невелики, то соответствие будет не хуже, если вместо 5,5% взять любое другое значение в пределах от 0 до 10%. Для реакций с участием натрия или других атомов энергии активации значительно больше определенных по этому эмпирическому правилу.

Интересно отметить, что энергия активации в общем значительно меньше энергии, необходимой для разрыва связей в реагирующих молекулах. Это можно объяснить тем, что в активированном состоянии образуются новые связи и энергию активации можно рассматривать как разность между величиной энергии, выделяющейся при образовании этих связей, и энергией, необходимой для разрыва связей в исходных соединениях.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III

1. F. London, „Probleme der modernen Physik (Sommerfeld Festschrift)", стр. 104, 1928; Z. Elektrochem. **35**, 552 (1929).
2. W. Alter, H. Eyring, J. Chem. Phys. 4, 661 (1936).
3. H. Eyring, M. Polanyi, Z. physik. Chem. **B**, **12**, 279 (1931). См. также H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2537 (1931); **54**, 3191 (1932); Chem. Rev. **10**, 103 (1932).
4. P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57 (1929).

5. J. O. Hirschfelder, H. Eyring, B. Topley, J. Chem. Phys. **4**, 170 (1936).
6. Eyring, Polanyi — сноска 3; Eyring — сноска 3; См. также Trans. Far. Soc. **34**, 3 (1938). E. Wigner, ibid., **34**, 29 (1938).
7. J. O. Hirschfelder, Dissertation, Princeton University, 1935.
8. H. Eyring, H. Gershinowitz, C. E. Sun, J. Chem. Phys. **3**, 786, (1935). H. Gerchinowitz, ibid., **5**, 54 (1937). См также O. Oldenberg, A. A. Frost, Chem. Rev. **20**, 99 (1937). E. Rabinowitsch, Trans. Far. Soc. **33**, 283 (1937).
9. Eyring, Polanyi — сноска 3; Hirschfelder, Eyring, Topley — сноска 5.
10. Hirschfelder, Eyring, Topley — сноска 5; дальнейшие подробности см. Hirschfelder — сноска 7.
11. Eyring, Gershinowitz, Sun — сноска 8.
12. Gershinowitz — сноска 8.
13. Eyring, Gershinowitz, Sun — сноска 8.
14. Eyring, Gershinowitz, Sun — сноска 8.
15. См. E. T. Whittaker, „Analytical Dynamics", 3-е изд., гл. VII. Cambridge University Press, 1927, Е. Т. Уиттекер, „Аналитическая механика", гл. VII, ОНТИ, 1937.
16. Hirschfelder, Eyring, Topley — сноска 5; L. Farkas, E. Wigner, Trans. Far. Soc. **32**, 708 (1936).
17. Alter, Eyring — сноска 2.
18. Alter, Eyring — сноска 2.
19. A. Wheeler, B. Topley, H. Eyring, J. Chem. Phys. **4**, 178 (1936).
20. Eyring, Gershinowitz, Sun — сноска 8.
21. E. Gorin, Acta Physicochim. URSS **9**, 691 (1938); ср. H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **4**, 479 (1936).
22. Eyring, Gershinowitz, Sun — сноска 8.
23. Hirschfelder — сноска 7; см. также N. Rosen, J. Chem. Phys. **1**, 319 (1933); G. E. Kimball, ibid., **5**, 310 (1937).
24. G. K. Rollefson, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2661 (1932).
25. Gorin — сноска 21; E. Gorin, W. Kauzmann, J. Walter, H. Eyring, J. Chem. Phys. **7**, 633 (1939).
26. R. A. Ogg, M. Polanyi, Trans. Far. Soc. **31**, 604, 1375 (1935); M. G. Evans, M. Polanyi, ibid., **34**, 11 (1938); M. G. Evans, E. Warhurst, ibid., **34**, 614 (1938); **35**, 593 (1939).
27. Ogg, Polanyi — сноска 26; Evans, Polanyi — сноска 26.
28. Evans, Polanyi — сноска 26; см. также C. N. Hinshelwood, K. J. Laidler, E. W. Timm, J. Chem. Soc., **848** (1938).

29. См. сноску 26.
30. Ср. M. Born, J. E. Mayer, Z. Physik. **75**, 1 (1934).
31. Ogg, Polanyi — сноска 26; Evans, Warhurst — сноска 26.
32. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta Physicochim. URSS **2**, 505 (1935); Ogg, Polanyi — сноска 26; Evans, Polanyi — сноска 26.
33. M. Polanyi и др., Z. physik. Chem. **B, 11**, 97 (1930); Trans. Far. Soc. **32**, 633 (1936); F. Fairbrother, E. Warhurst, ibid., **31**, 987 (1935); J. L. Tuck, E. Warhurst, ibid., **32**, 1501 (1936).
34. J. O. Hirschfelder, E. Wigner, J. Chem. Phys. **7**, 616 (1939).
35. L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **1**, 88 (1932); **2**, 46 (1932).
36. C. Zener, Proc. Roy. Soc. **A, 137**, 696 (1932); **A, 140**, 660 (1933).
37. A. E. Stearn, H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 778 (1935); см. также M. E. Evans, E. Warhurst, Trans. Far. Soc. **35**, 593 (1939).
38. J. O. Hirschfelder, F. Daniels, не опубликовано.

Глава IV

СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ

Основные положения статистической механики [1]. Основной задачей статистической механики является нахождение вероятностей осуществления определенного состояния системы. Точное предсказание поведения отдельной газовой молекулы невозможно, однако применение статистических методов позволяет определить среднее поведение ансамбля из большого числа таких молекул. Полученные таким образом результаты находят применение при решении многих задач физики и химии; однако здесь мы приведем лишь те сведения, которые будут необходимы при изложении теории скоростей реакций.

Основные уравнения, полученные впервые Максвеллом, Больцманом и другими, могут быть выведены различными способами. Применяемый здесь метод основывается на простых квантово-механических соображениях, изложенных в гл. II. Положения, лежащие в основании этого метода, можно сформулировать следующим образом:

1) энергия системы остается постоянной, т. е. выполняется закон сохранения энергии;

2) число частиц постоянно;

3) в соответствии с требованиями квантовой механики существуют определенные энергетические уровни (или квантовые состояния);

4) все возможные уровни (состояния) системы, совместимые с предыдущими положениями, имеют одинаковую априорную вероятность; другими словами, любое состояние, соответствующее данной линейно независимой волновой функции, должно иметь один и тот же вес.

Частица в потенциальном ящике. Представим себе отдельную частицу, например газовую молекулу, движущуюся внутри прямоугольного ящика, имеющего длину a, высоту b и ширину c (рис. 50). Внутри ящика потенциальная энергия $V(x, y, z)$ имеет постоянное значение, которое можно принять за начало отсчета энергии. Таким

образом будем считать, что $V=0$ при значениях x, лежащих между нулем и a, y — между нулем и b и z — между нулем и c. Если считать стенки ящика абсолютно жесткими, то следует принять, что потенциал на границах ящика внезапно возрастает до бесконечности. Если частица с массой m подчиняется волновому уравнению (см. стр. 51), то

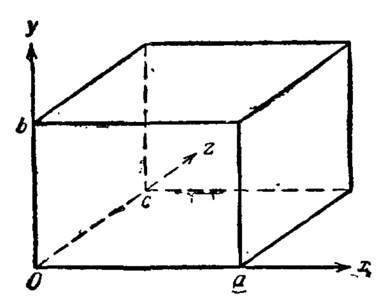


Рис. 50. Прямоугольный ящик для молекулы газа.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=(E-V)\psi; \quad (1)$$

так как внутри ящика $V=0$, то

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=E\psi, \quad (2)$$

где ψ—функция координат x, y и z.

Для того чтобы разделить переменные, будем считать, что функция может быть представлена следующим образом:

$$\psi=X(x)\,Y(y)\,Z(z), \quad (3)$$

где X — функция только x, Y — только y и Z — только z. Разделив уравнение (2) на ψ и подставив значение ψ, из уравнения (3) легко получить

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}+\frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}+\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}\right)=E. \quad (4)$$

Так как X — функция одного только x, то член, содержащий X, не должен меняться, если изменяются y и z. Подобным же образом член с Y не зависит от x и z, а член, содержащий Z, не зависит от x и y. Однако после умножения на дробь $\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)$ сумма трех членов должна оставаться всегда постоянной и равной E. Из этого следует, что если y и z постоянны, то величина $\left(\frac{1}{X}\right)\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right)$ должна оставаться неизменной, несмотря на изменение x. Так как это выражение не зависит от y и z, то, очевидно, оно всегда должно быть постоянным. Те же соображения применимы к аналогичным выражениям, содержащим y и z, т. е. каждое из них должно равняться постоянной величине. Вследствие этого энергию E можно представить в виде суммы трех постоянных членов E_x, E_y и E_z, соответствующих трем координатам. Отсюда следует, что уравнение (4) может быть представлено в виде трех уравнениий одинаковой формы. Например, для координаты x уравнение имеет вид:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right)=E_x, \quad (5)$$

и его общим решением является функция

$$X=C\sin(Ax+B), \quad (6)$$

где A, B и C — постоянные. Вероятность нахождения частицы в любой точке внутри ящика определяется значением квадрата функции ψ в этой точке (стр. 42). Следовательно, X^2, являясь функцией только x, представляет собой меру вероятности того, что координата x частицы имеет заданное значение. Вероятность нахождения частицы на стенках равна нулю, откуда следует, что X должно быть равно нулю при $x=0$ и $x=a$, т. е. на двух стенках, перпендикулярных оси x. Эти требования можно удовлетворить только при условии, если

$$A=\frac{n_x\pi}{a} \text{ и } B=0, \quad (7)$$

где n_x должно быть целым числом. Вследствие этого для решения уравнения (5) необходимо, чтобы функция X, определяемая уравнением (6), имела вид:

$$X=C\sin\frac{n_x\pi}{a}x. \quad (8)$$

Подставляя этот результат в уравнение (5), находим

$$E_x=\frac{n_x^2 h^2}{8a^2 m}, \quad (9)$$

где n_x можно рассматривать как квантовое число, которое определяет возможные значения энергии частицы, движущейся параллельно оси x. Аналогичные уравнения могут быть выведены для энергий E_y и E_z движения частицы параллельно координатам y и z соответственно. Таким образом,

$$E_y=\frac{n_y^2 h^2}{8b^2 m} \quad \text{и} \quad E_z=\frac{n_z^2 h^2}{8c^2 m}. \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) показывают, какими должны быть „дозволенные" уровни поступательной энергии частицы, двигающейся в ящике параллельно трем осям прямоугольных координат. В действительности, для газов величины $\frac{h^2}{8\pi a^2 m}$, $\frac{h^2}{8\pi b^2 m}$, $\frac{h^2}{8\pi c^2 m}$ столь малы, или, иначе говоря, отдельные уровни энергии расположены так близко друг к другу, что распределение энергии можно считать непрерывным. Именно по этой причине при обычных условиях поступательная энергия без заметной ошибки может рассматриваться с классической точки зрения.

Уровни энергии и степени свободы. Не рассматривая пока вопроса о расстояниях между уровнями энергии, из уравнения (9) можно

заключить, что квантовому числу n_x соответствует энергия $E_x(n)$, отвечающая координате x. Иными словами, в интервале изменения энергии от нуля до $E_x(n)$ имеется n квантовых уровней или состояний.

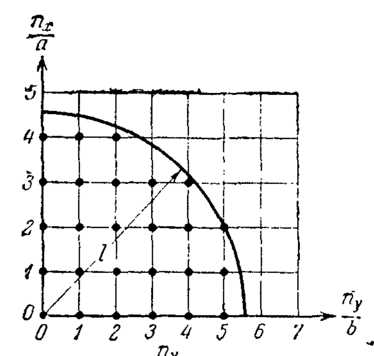


Рис. 51. Изображение квантовых уровней поступательного движения для двух степеней свободы.

Согласно уравнению (9) n пропорционально $E_x^{1/2}(n)$, так что число уровней L_1, лежащих в интервале изменения энергии от 0 до E при движении вдоль одной координаты (или, что то же, для одной степени свободы), определяется выражением

$$L_1 \propto E^{1/2}. \tag{11}$$

Если частица имеет две степени свободы, например x и y, т. е. если для определения ее энергии необходимо два квантовых числа, то

$$E = E_x + E_y = \frac{n_x^2 h^2}{8a^2 m} + \frac{n_y^2 h^2}{8b^2 m} = \tag{12}$$

$$= \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right) = \tag{13}$$

$$= \frac{h^2}{8m} l^2, \tag{14}$$

где

$$l^2 = \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}. \tag{15}$$

Число квантовых уровней в интервале энергий от 0 до E для двух степеней свободы можно определить, если по двум осям декартовых координат откладывать значения $\frac{n_x}{a}$ и $\frac{n_y}{b}$. При этом каждому целому положительному значению n_x и n_y на плоскости будет соответствовать точка, которая определит квантовое состояние для двух степеней свободы. Если энергия системы не превышает E, то, согласно уравнению (15),

$$\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \leqslant l^2, \tag{16}$$

и каждая точка на рис. 51, удовлетворяющая этому требованию, представляет собой возможный квантовый уровень энергии между нулем и E для двух степеней свободы. Общее число таких точек можно найти, описав на рис. 51 окружность радиусом l с центром в начале координат. Все точки, лежащие в получившемся при этом секторе, удовлетворяют уравнению (16), и, следовательно, искомое

число квантовых уровней (L_2) пропорционально этой площади, которая равна $\frac{1}{4}\pi l^2$. Таким образом

$$L_2 \propto l^2, \tag{17}$$

и, следовательно, согласно уравнению (14), для энергии частицы, имеющей две степени свободы, находим

$$L_2 \propto E. \tag{18}$$

Если имеются три степени свободы, то

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) = \tag{19}$$

$$= \frac{h^2}{8m} l^2, \tag{20}$$

где

$$l^2 = \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}. \tag{21}$$

Все квантовые состояния с энергией, лежащей между нулем и E должны удовлетворять условию

$$\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \leqslant l^2. \tag{22}$$

Легко видеть, что число квантовых состояний, для которых выполняется это условие, можно найти, если сделать построение, аналогичное предыдущему, но в трехмерном пространстве, причем по осям координат откладывать значения $\frac{n_x}{a}$, $\frac{n_y}{b}$ и $\frac{n_z}{c}$, и далее подсчитать число точек, имеющих целые значения n_x, n_y и n_z и лежащих внутри сферического сектора с радиусом l. Это дает

$$L_3 \propto l^3 \tag{23}$$

и, следовательно, согласно уравнению (20),

$$L_3 \propto E^{3/2}. \tag{24}$$

Данный метод можно распространить на любое число степеней свободы. Сравнение уравнений (11), (18) и (24) показывает, что в общем случае системы, имеющей s степеней свободы, число квантовых состояний, лежащих в интервале энергий от 0 до E,

$$L_s \propto E^{1/2 s}*. \tag{25}$$

* Подробные вычисления объема гиперсферы или гиперэллипсоида в пространстве n-измерений см. R. S. Tolman, Statistical Mechanics, стр. 128, Chemical Catalog Co., Inc., 1927.

Число уровней dL_s, лежащих в интервале изменения энергии от E до $E+dE$ можно определить дифференцированием уравнения (25) по E, откуда

$$dL_s = \text{const.}\ s/2\, E^{\frac{1}{2}s-1} dE = \qquad (26)$$

$$= \text{const.}\ E^{\frac{1}{2}s-1} dE, \qquad (27)$$

так как $\frac{1}{2}s$ — величина постоянная.

Частицы как термометр. Рассмотрим ящик, содержащий N частиц, каждая из которых обладает поступательной энергией с тремя степенями свободы.

Так как для полного описания каждой частицы требуется три квантовых числа, то для N частиц* необходимо $3N$ квантовых чисел. Число состояний, для которых полная поступательная энергия лежит в интервале между нулем и E, таким образом, пропорционально $E^{\frac{3}{2}N}$. Пусть рассматриваемые частицы представляют собой N не взаимодействующих молекул, и предположим, что в ящик введена одна дополнительная молекула. Если полная энергия $N+1$ молекул равна W, то вероятность $P(w)$ того, что количество энергии, равное w, будет сосредоточено в этой последней молекуле, просто равна вероятности того, что остальные N молекул имеют энергию $W-w$, распределенную между $3N$ степенями свободы.

Этот вывод является следствием предположения об одинаковой вероятности всех возможных квантовых состояний при условии постоянства общей энергии. Искомая вероятность $P(w)$ равна вероятности того, что N молекул имеют поступательную энергию между $W-w$ и $W-w+dw$ и, следовательно, равна „концентрации" или „плотности" квантовых уровней, т. е. значению производной $\frac{dL}{dw}$. В этом интервале энергии эта величина определяется соответствующей формой уравнения (27), причем теперь $E=W-w$, а $s=3N$. Таким образом,

$$dL = \text{const}\cdot(W-w)^{\frac{3}{2}N-1} dw \qquad (28)$$

и, следовательно,

$$P(w) = \frac{dL}{dw} = \text{const}\cdot(W-w)^{\frac{3}{2}N-1}. \qquad (29)$$

Если дополнительная молекула имеет не один, а g различных уровней или квантовых состояний с энергией w, то вероятность $P(w)$ будет теперь в g раз больше, т. е.

$$P(w) = \text{const.}\ g\,(W-w)^{\frac{3}{2}N-1}. \qquad (30)$$

* Здесь будет удобным считать частицы неодинаковыми. Для учета неразличимости частиц необходимо учесть свойства симметрии системы, что будет сделано ниже.

Деление правой части этого уравнения на постоянную величину $W^{\frac{3}{2}N-1}$ дает

$$P(w) = \text{const.}\ g\left(1-\frac{w}{W}\right)^{\frac{3}{2}N-1}. \qquad (31)$$

Разлагая $\left(1-\frac{w}{W}\right)^{\frac{3}{2}N-1}$ в ряд и принимая во внимание, что $3N$ велико, а дробь $\frac{w}{W}$ мала, уравнение (31) можно привести к следующему виду:

$$P(w) = \text{const}\cdot g e^{-\frac{3Nw}{2W}}. \qquad (32)$$

Если постоянную величину $2W/3N$, представляющую собой среднюю энергию молекулы с двумя поступательными степенями свободы, обозначить через γ, то уравнение (32) можно переписать следующим образом:

$$P(w) = \text{const.}\ g e^{-\frac{w}{\gamma}}. \qquad (33)$$

Развитые выше соображения справедливы независимо от природы энергии w: она может быть ядерной, электронной, колебательной, вращательной или поступательной. Ниже будет показано, что величина γ в уравнении (33) связана с температурой системы, и, таким образом, система N молекул может служить идеальным газовым термометром, причем между системой и рассматриваемой отдельной молекулой поддерживается равновесие.

Таким образом, для вероятности того, что молекула имеет энергию ε_i, характер которой указывается значком i, можно написать:

$$P(\varepsilon_i) = \text{const.}\ g_i e^{-\varepsilon_i/\gamma}. \qquad (34)$$

Степень вырождения g_i обычно называется „статистическим весом" или „априорной вероятностью" состояния. Для невырожденного уровня g_i равно единице, и тогда

$$P(\varepsilon_i) = \text{const.}\ e^{-\varepsilon_i/\gamma}. \qquad (35)$$

Если энергия ε_i является поступательной, то вместо g_i, т. е. числа квантовых состояний отдельной молекулы, энергия которой лежит в интервале между w и $w+dw$, следует пользоваться числом уровней dL, определяемым уравнением (27), для соответствующего числа степеней свободы. Таким образом, для трех степеней свободы получаем

$$g = dL_3 = \text{const.}\ \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \qquad (36)$$

Следовательно, вероятность того, что молекула будет иметь поступательную энергию, лежащую в интервале от $(\varepsilon)_3$ до $(\varepsilon+d\varepsilon)_3$ для трех степеней свободы, равна

$$P(\varepsilon)_3 = \text{const.}\ e^{-\varepsilon/\gamma}\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \qquad (37)$$

Для одной степени свободы dL_1 равно $\varepsilon^{-1/2}d\varepsilon$ и, таким образом,

$$P(\varepsilon)_1 = \text{const.}\, e^{-\varepsilon/\gamma}\varepsilon^{-1/2}d\varepsilon. \tag{38}$$

Уравнение Максвелла-Больцмана. Прежде чем переходить к дальнейшему изложению, следует выяснить смысл постоянной величины γ, входящей в уравнения вероятности. Для этого рассмотрим N молекул в прямоугольном ящике, имеющем объем v. Давление на стенки ящика является следствием бомбардировки молекулами, которые двигаются во всех направлениях. Так как при этом нет преимущественных направлений, то давление на одну стенку, например, перпендикулярную оси x, равное давлению на любую другую стенку, можно рассматривать как результат воздействия молекул в направлении x. Если через $\overline{\dot{x}}$ обозначить среднеквадратичную скорость в направлении x, то среднее изменение количества движения при столкновении рассматриваемой молекулы со стенкой равно $2m\overline{\dot{x}}$. Молекулы, расположенные от стенки на расстоянии $\overline{\dot{x}}$, должны достигать ее за единицу времени. Так как в объеме v имеется N молекул, то за единицу времени о каждый квадратный сантиметр стенки ударяется $\frac{N\overline{\dot{x}}}{v}$ молекул. Таким образом, скорость изменения количества движения, отнесенная к 1 $см^2$ поверхности стенки, равняется дроби $\frac{2m\cdot N\cdot\overline{\dot{x}^2}}{v}$ и по определению равна давлению молекул на стенку, т. е.

$$p = \frac{2mN\cdot\overline{\dot{x}^2}}{v}. \tag{39}$$

Значение $\overline{\dot{x}^2}$ можно найти при помощи уравнения (38). Так как поступательная, т. е. кинетическая энергия для одной степени свободы, например вдоль оси x, равна $\frac{1}{2}m\overline{\dot{x}^2}$, то вероятность того, что молекула имеет скорость, лежащую между $\dot{x}$ $\dot{x}+d\dot{x}$ в данном направлении, равняется

$$P(\dot{x})_1 = \text{const.}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{m\dot{x}^2}{\gamma}}d\dot{x}. \tag{40}$$

Среднее значение $\overline{\dot{x}^2}$ определяется из уравнения

$$\overline{\dot{x}^2} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\dot{x}^2}{\gamma}}\dot{x}^2 d\dot{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{m\dot{x}^2}{\gamma}}d\dot{x}}. \tag{41}$$

В этом выражении интеграл в числителе берется в пределах от 0 до ∞, так как следует учитывать только те молекулы, которые двигаются по направлению к стенке, а в знаменателе интегрирование проводится в пределах от $-\infty$ до ∞, что учитывает движение в обоих направлениях. Интегрирование уравнения (41) дает

$$\overline{\dot{x}^2} = \frac{\gamma}{2m}. \tag{42}$$

Подставляя это выражение в уравнение (39), находим

$$p = \frac{N\gamma}{v}. \tag{43}$$

Изложенный выше вывод применим к идеальному газу, который подчиняется уравнению $p = \frac{RT}{v}$ (на 1 моль газа). Поэтому очевидно, что γ равно $\frac{RT}{N}$, где N — число Авогадро, т. е. число молекул в одном моле. Величина $\frac{R}{N}$, представляющая собой газовую постоянную на одну молекулу, обозначается символом k и называется „константой Больцмана". Подстановка k в выражение для γ дает $\gamma = kT$, и, следовательно, уравнение для вероятности (33) может быть написано следующим образом:

$$P(\varepsilon) = \text{const.}\, ge^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{44}$$

Это уравнение и представляет собой максвелл-больцмановский или классический закон распределения энергии в общей форме.

Учет симметрии. При выводе уравнений для вероятности не были приняты во внимание свойства симметрии. Однако пренебрежение ими может привести к серьезным последствиям. В самом деле, было найдено, что отсутствие или наличие различных ограничений, обусловленных свойствами симметрии* системы частиц, приводят к трем различным статистикам. Правда, при нормальных условиях отклонениями от полученных выше результатов можно пренебречь. Тем не менее этот вопрос представляет интерес и будет рассмотрен ниже.

Классическая статистика. Рассмотрим сначала систему из n отличимых друг от друга элементов**, координаты которых можно обозначить через $q_1, q_2, \ldots, q_n$, и предположим, что имеется соответ-

* Имеются в виду симметричность и антисимметричность волновых функций (см. ниже). (*Прим. ред.*)

** Слово „элемент" употреблено здесь в общем, а не в химическом смысле.

ствующее число g собственных функций u, так что $u_a(q_1)$, $u_b(q_2)$, ..., $u_g(q_n)$ представляют собой решения волновых уравнений для n элементов. Полную собственную функцию ψ для всей системы, таким образом, можно представить в виде произведения отдельных собственных функций (см. стр. 66). Следовательно, пренебрегая нормирующим множителем, можно написать

$$\psi = u_a(q_1)\,u_b(q_2)\ldots u_g(q_n). \tag{45}$$

Если не имеется ограничений, накладываемых симметрией, и элементы $1, 2, \ldots, n, \ldots$, различимы, то это частное решение отвечает определенному собственному состоянию, т. е. квантовому уровню системы. Любое изменение в распределении n элементов между g элементарными функциями будет приводить к новому решению и, следовательно, к другому возможному собственному состоянию n элементов.

Пусть n различимых элементов разделены на ряд групп, а именно: $n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots$, в каждой из которых энергия почти постоянна, причем

$$n = \sum_i n_i. \tag{46}$$

Число способов распределения n элементов между такими группами равно

$$\frac{n!}{n_1!\,n_2!\ldots n_i!}. \tag{47}$$

Если в i-й группе имеется g_i собственных функций, т. е. если группа имеет g_i-кратное вырождение, то n_i элементов в этой группе может быть распределено $g_i^{n_i}$ различными способами. Общее число собственных состояний или квантовых уровней для n элементов, которое является мерой вероятности P этого частного распределения, определяется выражением

$$P = \text{const.}\,n!\left(\frac{g_1^{n_1}}{n_1!}\cdot\frac{g_2^{n_2}}{n_2!}\ldots\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}\ldots\right) = \tag{48}$$

$$= \text{const.}\,n!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}, \tag{49}$$

где $\prod_i$ обозначает произведение ряда подобных членов.

Логарифмирование уравнения (49) дает

$$\ln P = \ln n! + \sum_i (n_i \ln g_i + \ln n_i!) + \text{const.} \tag{50}$$

Согласно формуле Стирлинга,

$$\ln x! = \left(x + \frac{1}{2}\right)\ln x - x + \frac{1}{2}\ln 2\pi \tag{51}$$

или, если x велико, то

$$\ln x! \approx x\ln x - x. \tag{52}$$

Пользуясь этим равенством и предполагая, что n и n_i большие числа, уравнение (50) легко привести к следующему виду:

$$\ln P = n\ln n + \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i) + \text{const.}, \tag{53}$$

причем следует учесть, что, согласно уравнению (46), $\sum_i n_i$ равняется n.

Наиболее вероятным является состояние, для которого P или $\ln P$ имеет максимальное значение. Для этого необходимо, чтобы $\delta \ln P/\delta n_i$ равнялось нулю. Таким образом, дифференцируя уравнение (53) и принимая во внимание, что g_i — постоянная величина, получаем

$$\sum_i \left(\ln\frac{n_i}{g_i} + 1\right)\delta n_i = 0. \tag{54}$$

Так как по условию общее число элементов постоянно (ср. стр. 157), то из уравнения (46) следует, что

$$\sum_i \delta n_i = 0. \tag{55}$$

Если ε_i представляет собой энергию каждого элемента в i-й группе, то общая энергия E равна сумме энергий всех групп, т. е.

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i. \tag{56}$$

Следовательно, предположение постоянства энергии приводит к выражению

$$\delta E = 0 = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i. \tag{57}$$

Для решения уравнений (54), (55) и (57) применяется метод неопределенных множителей Лагранжа. Умножая уравнения (55) и (57) на неопределенные постоянные α и β соответственно и складывая получившиеся выражения с уравнением (54), нетрудно получить

$$\sum_i \left(\ln\frac{n_i}{g_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i\right)\delta n_i = 0. \tag{58}$$

Так как вариации δn_i совершенно произвольны, то отсюда вытекает, что каждый из коэфициентов в уравнении (58) должен быть равен нулю, т. е.

$$\ln\frac{n_i}{g_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0, \tag{59}$$

откуда

$$\therefore\ n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}\ . \qquad (60)$$

Так как α постоянно, то

$$n_i = \text{const.}\ g_i e^{-\beta\varepsilon_i}. \qquad (61)$$

Это уравнение имеет ту же форму, что и уравнения (34) и (44). Можно показать, что β равно $1/kT$, так что уравнение (61) действительно тождественно уравнению (44).

Строго говоря, уравнение (61) устанавливает, что наиболее вероятным распределением элементов является такое, при котором число элементов n_i, имеющих энергию ε_i, пропорционально $g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$, в то время как согласно уравнению (44), тем же выражением определяется вероятность того, что какой-либо элемент находится на энергетическом уровне ε_i. Однако существенной разницы между этими двумя формулировками нет, и, так как условия, указанные на стр. 000, приводят к уравнению, подобному уравнению Максвелла-Больцмана, то их можно считать основой классической статистики.

Статистика Бозе-Эйнштейна. Предположим теперь, что имеется n частиц, которые *неразличимы*, и что возможны только *симметричные* решения. Эти условия приводят к статистике, развитой Бозе (1924 г.) и Эйнштейном (1925 г.) и обычно называемой их именами.

Теперь решение волнового уравнения для всей системы уже не будет определяться уравнением (45). Если, как и раньше, предположить, что имеется g собственных функций, и пренебречь нормирующим множителем, то полная собственная функция теперь должна быть представлена в виде

$$\psi = \sum \mathrm{P} u_a(q_1)\, u_b(q_2) \ldots u_g(q_n), \qquad (62)$$

где сумма взята по всем возможным перестановкам n-элементов между g-собственными функциями (стр. 67). Так как возможны только симметричные решения, то при перестановке координат двух элементов знак ψ меняться не должен, и, следовательно, при суммировании нет необходимости вводить чередование положительных или отрицательных знаков, как это делается при антисимметричных решениях. Кроме того, в симметричной собственной функции две или больше элементарных функции могут быть одинаковыми. Например, $u_a(q_i)$ может равняться $u_b(q_i)$, и, таким образом, в этом случае нет ограничений для числа частиц, находящихся в любом квантовом состоянии, т. е. связанных с данной элементарной собственной функцией.

Для того чтобы найти число возможных решений для всей системы, необходимо сначала определить число способов распределения n_i частиц между g_i собственными функциями без ограничения числа частиц, относящихся к каждой частной функции. Результат можно получить следующим образом. Представим себе ящик, разделенный при помощи $g_i - 1$ перегородок на g_i ячеек, в которых распределены n_i частиц. Тогда общее число перестановок n_i частиц и $g_i - 1$ перегородок равно $(n_i + g_i - 1)!$ Так как n_i частиц неразличимы и порядок расположения $g_i - 1$ перегородок не имеет значения, то для нахождения фактического числа способов распределения n_i частиц между g_i ячейками, т. е. между g_i собственными функциями, полученный результат следует разделить на $n!$ и на $(g_i - 1)!$ Таким образом, искомое число равно

$$\frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!}\ . \qquad (63)$$

Эта величина дает число собственных состояний в любой группе, содержащей n_i частиц. Однако, так как общее число частиц n может быть, как и раньше, разбито на ряд групп, содержащих $n_1, n_2, \ldots, n_i \ldots$ частиц* причем $n = \sum_i n_i$, то вероятность P данного частного распределения, пропорциональная общему числу квантовых уровней для n частиц, равна:

$$P = \text{const.} \frac{(n_1 + g_1 - 1)!}{n_1!\,(g_1 - 1)!} \cdot \frac{(n_2 + g_2 - 1)!}{n_2!\,(g_2 - 1)!} \ldots \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!} \ldots = \qquad (64)$$

$$= \text{const.} \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i\,(g_i - 1)!}\ . \qquad (64a)$$

Логарифмирование этого выражения и применение теоремы Стирлинга при условии, что n, n_i и g_i — большие числа, приводят к выражению:

$$\ln P = \sum_i [(n_i + g_i) \ln (n_i + g_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] + \text{const}. \qquad (65)$$

Дифференцируя по n_i, находим следующее уравнение для наиболее вероятного состояния

$$\sum_i [\ln n_i - \ln (n_i + g_i)]\, \delta n_i = 0. \qquad (66)$$

Учитывая уравнения (55) и (57) и пользуясь, как и раньше, методом неопределенных множителей Лагранжа, это уравнение мы можем привести к виду

$$\sum_i \left(\ln \frac{n_i}{n_i + g_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i\right) \delta n_i = 0. \qquad (67)$$

Так как коэфициенты при δn_i должны быть равны нулю, то

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1}\ . \qquad (68)$$

Это уравнение отличается от уравнения (60) классической статистики тем, что в знаменателе появляется -1. Эта форма распределения

* Так как теперь мы приняли, что частицы неразличимы, то имеется только один способ распределения их по этим группам.

применима к системам неразличимых частиц, имеющих симметричные решения волнового уравнения, как, например, к атомным ядрам и атомам, содержащим четное число элементарных частиц — электронов, протонов и нейтронов, а также и к фотонам, если их рассматривать как частицы.

Если температура не слишком низка или давление не слишком велико, в знаменателе можно пренебречь — 1 по сравнению с первым членом. Тогда распределение, основанное на статистике Бозе-Эйнштейна, сводится к классической форме.

Статистика Ферми-Дирака. В статистике, предложенной Ферми (1926 г.) и Дираком (1927 г.), как и в предыдущем случае, рассматривается *n неразличимых* частиц с тою разницей, что здесь допускаются только *антисимметричные* решения волнового уравнения. Поэтому из соображений, развитых на стр. 67, следует, что собственная функция для всей системы (если опустить нормирующий множитель) должна выразиться следующим образом:

$$\psi = \sum \pm \mathbf{P} u_a(q_1)\, u_b(q_2) \ldots u_g(q_n), \tag{69}$$

причем знак перед каждым слагаемым берется положительным или отрицательным, в зависимости от того, является ли число перестановок четным или нечетным. Как было показано выше (стр. 66), если полное решение антисимметрично, то две частицы не могут иметь одинаковых элементарных волновых функций, и поэтому в любой отдельной группе только одна из n_i частиц может быть связана с каждой из g_i элементарных собственных функций.

Таким образом, число полных собственных функций, выражаемых уравнением (69), равное общему числу собственных состояний или энергетических уровней всей системы, равно числу способов, которыми n частиц могут быть распределены между g собственными функциями. В любой частной группе из n_i неразличимых частиц и g_i элементарных собственных функций число возможных размещений равно

$$\frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!}\,. \tag{70}$$

Для всей системы n частиц вероятность P указанного распределения выражается равенством

$$P = \text{const.} \frac{g_1!}{n_1!\,(g_1 - n_1)!} \cdot \frac{g_2!}{n_2!\,(g_2 - n_2)!} \cdots \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!} \tag{71}$$

или

$$P = \text{const.} \prod_i \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!}\,, \tag{72}$$

причем, как и раньше, $n = \sum_i n_i$. Применяя тот же способ рассуждений, что и выше*, можно получить следующее выражение:

$$\ln P = \sum_i \left[(n_i - g_i)\ln(n_i - g_i) - n_i \ln n_i + g_i \ln g_i\right] + \text{const.} \tag{73}$$

Условие, которое должно выполняться для наиболее вероятного состояния, может быть записано следующим образом:

$$\sum_i \left[\ln n_i - \ln(g_i - n_i)\right] \delta n_i = 0. \tag{74}$$

При помощи уравнений (55) и (57) и метода неопределенных множителей можно найти, что

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_i} + 1}\,. \tag{75}$$

Это и есть уравнение распределения частиц по уровням энергии в статистике Ферми-Дирака. В уравнении (75) в знаменателе появляется член +1 вместо —1, стоящий в уравнении (68) статистики Бозе-Эйнштейна, и вместо нуля, стоящего в уравнении (61) классической статистики. Уравнение Ферми-Дирака применимо ко всем основным элементарным частицам, а именно: электронам, протонам, нейтронам, а также к ядрам и атомам, содержащим нечетное число таких частиц. При относительно высоких температурах и не слишком высоких давлениях уравнение (75) сводится к классической форме, и, следовательно, в большинстве случаев, т. е. при нормальных условиях, закон распределения Максвелла-Больцмана является удовлетворительным приближением для частиц всех типов.

* При применении теоремы Стирлинга принимается, что разность $g_i - n_i$ велика по сравнению с единицей.

СУММЫ СОСТОЯНИЙ [1,2]

Понятие суммы состояний. Если атом или молекула находится в некотором квантовом состоянии с g-кратным вырождением, то вероятность того, что данная частица будет иметь энергию ε, пропорциональна величине $ge^{-\varepsilon/kT}$. Поэтому общая вероятность того, что частица находится в одном из возможных состояний, пропорциональна сумме членов $ge^{-\varepsilon/kT}$, причем для каждого вида энергии в этой сумме имеется соответствующий член. Этой же сумме пропорционально число частиц данного сорта в данном объеме. Такая сумма, определяемая тождеством

$$f \equiv \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \tag{76}$$

называется „суммой состояний“ атома или молекулы в данном объеме **.

Суммы состояний имеют исключительно важное значение, так как при их помощи могут быть получены все термодинамические величины,

** Иногда сумму состояний называют „функцией распределения“, или „статистической суммой“. *(Прим. ред.)*

как, например, константы равновесия, свободные энергии, энтропии и др. Прежде чем обсуждать способ применения сумм состояний, мы рассмотрим приемы, при помощи которых они находятся.

Вычисление сумм состояний. Полная сумма состояний для любого вещества может содержать члены, соответствующие ядерной, электронной, колебательной, вращательной и поступательной энергиям. Все эти величины, за исключением последней, могут быть найдены из спектроскопических данных.

Атомы и одноатомные молекулы не имеют ни колебательной, ни вращательной энергии, и поэтому соответствующие суммы состояний равны просто единице. Однако для двухатомных и более сложных молекул, особенно при высоких температурах, число возможных энергетических уровней чрезвычайно велико, и суммирование, необходимое для вычисления суммы состояний, громоздко. Поэтому в настоящее время предложено много приближенных методов, которые в случае не слишком низких температур дают результаты, находящиеся в хорошем согласии с результатами, полученными более сложным путем. Только для водорода и дейтерия при температурах ниже 250 и 150° К соответственно приближенные методы приводят к значительным ошибкам.

Если допустить, что различные формы энергии независимы друг от друга, то полную сумму состояний можно считать равной произведению отдельных сумм состояний для электронной, ядерной, колебательной, вращательной и поступательной энергии.

Пусть полная энергия ε равна сумме различных видов энергий, которые по условию не взаимодействуют друг с другом. Применяя для обозначения типа энергетического уровня ряд чисел 1, 2, 3, ..., n и для обозначения уровней каждого типа — буквы $a, b, c, \ldots, z$, сумму состояний можно представить в следующем виде:

$$\sum e^{-\varepsilon/kT} = \sum_{a,\, b,\, c,\, \ldots,\, z} e^{\frac{-(\varepsilon_{1a}+\varepsilon_{2b}+\varepsilon_{3c}+\ldots+\varepsilon_{nz})}{kT}} = \qquad (77)$$

$$= \sum_a e^{-\varepsilon_{1a}/kT} \sum_b e^{-\varepsilon_{2b}/kT} \sum_c e^{\varepsilon_{3c}/kT} \ldots \sum_z e^{-\varepsilon_{nz}/kT}. \qquad (77а)$$

Так как отдельные суммы состояний имеют форму $\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$, то, очевидно,

$$f = f_1 f_2 f_3 \cdots f_n, \qquad (78)$$

где f — полная сумма состояний.

Следует подчеркнуть, что уравнение (78) является только приближенным, так как изменение колебательной энергии приводит к изменению расстояний между вращательными уровнями. Равным образом,

колебательные и вращательные уровни зависят от электронного состояния молекулы. Однако ошибки, связанные с пренебрежением этими эффектами, невелики, и уравнение (78) для наших целей можно считать вполне удовлетворительным.

Перейдем теперь к рассмотрению способов вычислений отдельных сумм состояний для различных видов энергии.

Поступательная энергия. Сумма состояний для поступательного движения может быть выражена следующим образом

$$f_{пост.} = \sum g_{пост.}\, e^{-\varepsilon_{пост.}/kT}. \qquad (79)$$

Однако, как указывалось выше, в этом случае уровни расположены так близко друг к другу, что распределение энергии может считаться непрерывным, а не квантованным. По этой причине суммирование может быть заменено интегрированием. При этом величина dn, представляющая собой число уровней энергии в интервале $d\varepsilon_{пост.}$, заменяет множитель $g_{пост.}$ (см. стр. 163). Таким образом,

$$f_{пост.} = \int_0^\infty e^{-\varepsilon_{пост.}/kT} dn, \qquad (80)$$

где интегрирование производится по всем уровням от нуля до бесконечности.

Поступательная энергия частицы, двигающейся с одной степенью свободы в потенциальном ящике со стороной a, т. е. в постоянном объеме, согласно уравнению (9), равна

$$\varepsilon_{пост.} = \frac{n^2h^2}{8a^2m}, \qquad (81)$$

и, следовательно,

$$\frac{\varepsilon_{пост.}}{kT} = \frac{n^2h^2}{8a^2mkT} \equiv n^2\lambda, \qquad (82)$$

где через λ обозначена постоянная величина $\frac{h^2}{8a^2mkT}$. Подставляя это значение $\frac{\varepsilon_{пост.}}{kT}$ в уравнение (80), легко показать, что сумма состояний для одной степени свободы равна

$$f_{пост.(1)} = \int_0^\infty e^{-n^2\lambda}\, dn = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \qquad (83)$$

$$= \left(\frac{2\pi m kT}{h}\right)^{1/2} a. \qquad (84)$$

Аналогичные уравнения можно получить и для двух других степеней свободы, а именно для движений, параллельных сторонам b и c. Таким

образом, полная сумма состояний для трех степеней свободы поступательной энергии равна произведению трех одинаковых множителей, т. е.

$$f_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi m\, kT)^{3/2}}{h^3} v, \tag{85}$$

где $v = abc$ — объем ящика или сосуда. Полученный результат представляет собой поступательную сумму состояний для отдельной молекулы, занимающей объем v.

Атомы и одноатомные молекулы. Для веществ, молекулы которых состоят из одного атома, необходимо рассматривать только электронные и ядерные суммы состояний. Статистический вес g каждого электронного энергетического уровня равен $2j_s+1$, где число j_s может принимать только положительные значения, равные $l \pm s$, где l — азимутальное квантовое число и s — результирующее спиновое квантовое число электронов.

Каждому значению j_s соответствует $2j_s+1$ возможных ориентаций атома в магнитном поле, имеющих одинаковую энергию. Если, например, j_s равно 4, то $g=9$, и, следовательно, имеется 9 ориентаций, соответствующих значениям магнитного квантового числа m, равных 4, 3, 2, 1,0, —1, —2, —3, —4.

Для нахождения полной электронной суммы состояний величину g следует умножить на соответствующий член вида $e^{-\varepsilon/kT}$, где ε — избыток электронной энергии относительно основного состояния. Получившееся произведение следует затем просуммировать по всем возможным электронным конфигурациям, определяемым спектроскопически. Дело, однако, упрощается тем, что выражение $e^{-\varepsilon/kT}$ имеет заметную величину лишь при температурах, превышающих $\frac{hc\bar{\nu}}{4k}$, где $\bar{\nu}$, выражаемое в $см^{-1}$, представляет собой частоту светового кванта, излучаемого при переходе с данного возбужденного уровня в основное состояние*. Приближенно можно принять, что если $\bar{\nu}$ больше 1000 $см^{-1}$, т. е. если разница в энергиях первого возбужденного и основного уровней превышает 0,125 электроно-вольт (э.-в.), то при обычных температурах можно пренебречь слагаемыми, которые соответствуют более высоким энергетическим уровням. Однако при 1000° К можно пренебречь только такими уровнями, для которых $\bar{\nu}$ превышает 3000 $см^{-1}$, т. е. соответствующая разница в энергиях должна быть больше 0,375 э.-в.

Степень вырождения ядерного спина атома или одноатомной молекулы равна $2i+1$, где i — квантовое число ядерного спина. Величина $2i+1$ представляет собой полное число возможных ориентаций с почти одинаковой энергией, которые может иметь ядро во внешнем поле.

* Согласно квантовой теории энергия, эквивалентная излучению с частотой $\bar{\nu}$ $см^{-1}$, равна $hc\bar{\nu}$, где c — скорость света.

Для основного состояния ядра соответствующий экспоненциальный множитель равен единице, так как $\varepsilon_{\text{ядерн.}}$ равна нулю, и, следовательно, $e^{-\varepsilon_{\text{ядерн.}}/kT} = 1$. Таким образом, спиновая составляющая полной суммы состояний для атома или одноатомной молекулы равна $2i+1$.

Можно привести несколько примеров, иллюстрирующих вышеприведенные правила. Для основного электронного состояния атомного водорода $l=0$ и $s=1/2$, откуда следует, что $j_s = 1/2$, а $2j_s+1$ равно 2. Таким образом, составляющая этого уровня в сумме состояний равна 2, так как экспоненциальный член равен единице. Энергии возбужденных уровней настолько велики, что соответствующими составляющими можно пренебречь, если только температура не слишком высока. Квантовое число ядерного спина водорода равно $1/2$, и поэтому спиновая составляющая суммы состояний равна 2. Таким образом, ядерная и электронная составляющие дают для атомного водорода сумму состояний, равную 4. Так как ядро дейтерия имеет спин, равный единице, то соответствующая сумма состояний равна 6.

Из спектроскопических данных известно, что атом хлора в основном состоянии имеет обращенный ^2P дублет с термами $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$; поэтому значения j_s соответственно для нижнего и верхнего уровней равны $3/2$ и $1/2$. Значения $2j_s+1$ для этих двух уровней равны соответственно 4 и 2, и, следовательно, электронная сумма состояний равна $4+2e^{\frac{-881hc}{kT}}$. При обычных температурах нет необходимости учитывать возбужденные уровни. Так как спин ядра атома хлора равен $5/2$, то общая электронная и ядерная сумма состояний получается умножением электронной суммы состояний на 6.

Двухатомные молекулы. Разность энергий между основным и возбужденным состояниями молекулы, вообще говоря, настолько велика, что при температурах ниже 1000°К можно пренебречь всеми составляющими суммы состояний, за исключением составляющих, соответствующих основному уровню. Большинство двухатомных молекул имеют основное состояние $^1\Sigma$, т. е. находятся в сингулетном состоянии. Однако следует иметь в виду, что у некоторых молекул основные состояния являются мультиплетными. Примерами таких молекул могут служить окись азота, кислород и радикал OH. Разбор этих примеров с одновременным учетом ядерного спина удобнее сделать в связи с исследованием вращательной суммы состояний.

Колебательная сумма состояний. Разность энергий двух соседних колебательных уровней меньше, чем в случае электронных уровней. Поэтому при вычислении суммы состояний необходимо учитывать большее число этих уровней.

При отсутствии вырождения, которое иногда имеет место, статистический вес колебательного уровня равен единице, и для суммы состояний

можно написать

$$f_{\text{колеб.}} = \sum e^{-\varepsilon_{\text{колеб.}}/kT}, \tag{86}$$

где $\varepsilon_{\text{колеб.}}$ — разность между энергией некоторого возбужденного колебательного уровня и колебательной энергией основного колебательного уровня. На основе квантовой механики было показано, что если рассматривать двухатомную молекулу как гармонический осциллятор, то ее колебательная энергия определяется уравнением

$$\varepsilon_v = hc\left(v + \frac{1}{2}\right)\omega, \tag{87}$$

где h и c имеют их обычные значения, ω — основная частота колебания молекулы в основном состоянии, выраженная в волновых числах ($см^{-1}$), и v — колебательное квантовое число, которое может иметь любое целочисленное значение, включая и нуль. На самом низком уровне, т. е. когда v равно нулю, колебательная энергия равна

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} hc\omega. \tag{88}$$

Поэтому $\varepsilon_{\text{колеб.}}$, которая по определению равняется $\varepsilon_v - \varepsilon_0$, выражается равенством

$$\varepsilon_{\text{колеб.}} = \varepsilon_v - \varepsilon_0 = hcv\omega, \tag{89}$$

где v — любое целое число, лежащее между нулем и бесконечностью. Отсюда следует, что колебательная сумма состояний равна

$$f_{\text{колеб.}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{hcv\omega}{kT}} = \tag{90}$$

$$= (1 - e^{-hc\omega/kT})^{-1} \tag{91}$$

Строго говоря, этот результат применим только к двухатомным молекулам, ведущим себя как гармонические осцилляторы. Хотя спектроскопические измерения показывают, что условие гармоничности колебания практически никогда не выполняется, тем не менее результаты, получаемые при помощи уравнения (91), особенно при высоких температурах, мало отличаются от полученных на основании изучения полосатых спектров.

Вычисление колебательной суммы состояний для многоатомной молекулы представляет значительно более сложную задачу. Практически принимается, что энергетические уровни колебаний каждого типа могут быть выражены при помощи формулы того же вида, что и для двухатомных молекул, т. е. по уравнению (87). В общем случае молекула, содержащая n атомов, имеет $3n-6$ нормальных колебаний. Для линейной молекулы эта величина возрастает до $3n-5$ и уменьшается до $3n-7$ для молекулы, имеющей одну степень свободы внутреннего

вращения. В общем случае $n-1$ колебаний связаны с изменениями расстояний между атомами, т. е. являются валентными, а остальные колебания связаны с изменением валентных углов, т. е. являются деформационными. Если молекула имеет $3n-x$ колебаний, то колебательная составляющая суммы состояний может быть написана следующим образом:

$$f_{\text{колеб.}} = \prod_{i=1}^{3n-x} (1 - e^{-hc\omega_i/kT})^{-1} \tag{92}$$

или

$$f_{\text{колеб.}} = \prod_{i=1}^{3n-x} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}, \tag{92a}$$

где произведение берется по всем типам колебаний; ω_i представляет собой основную частоту i-го типа колебаний, выраженную в волновых числах ($см^{-1}$), а ν_i — соответствующее значение в обратных секундах (сек.$^{-1}$).

Вращательные суммы состояний. Точное определение вращательной суммы состояний даже для простой молекулы связано с рядом осложняющих обстоятельств. Ниже будет показано, что для многих целей упрощенный способ вычисления дает достаточную точность. Статистический вес каждого вращательного уровня определяется как вращательными квантовыми числами, так и спинами ядер, составляющих молекулу. Каждому уровню с квантовым числом J соответствует $2J+1$ возможных ориентаций, соответствующих одной и той же энергии двухатомной молекулы, так что число $(2J+1)$ представляет собой степень вырождения только вращательного движения. Однако это число должно быть умножено на спиновый фактор, зависящий от природы молекулы. Если спин каждого ядра в молекуле с двумя одинаковыми ядрами равен i, то имеется $2i+1$ способов, которыми эти спины могут быть скомбинированы друг с другом, причем результирующий спин может принимать следующий ряд значений: $2i$, $2i-1$, $2i-2, \ldots, 2, 1, 0$. Из этих значений первое, третье, пятое и т. д. соответствуют симметричным спиновым собственным функциям, а второе, четвертое, шестое и т. д. — антисимметричным собственным функциям. Вообще результирующий спин молекулы (t) может быть выражен, как $2i-n$, где n равно нулю или целому числу, не превышающему $2i$. Для симметричных, т. е. орто-состояний, n должно быть четным числом или нулем, для антисимметричных, т. е. пара-состояний, n должно быть нечетным числом. Так как каждому значению спина соответствует $2t+1$ возможных ориентаций молекулы, то каждому значению результирующего молекулярного спина соответствует $(2t+1)$-кратное вырождение. Поскольку $t = 2i - n$, то степень вырождения, соответствующая каждой комбинации двух ядерных спинов, равна $2(2i-n)+1$.

Таким образом, общая степень вырождения орто-состояний, т. е. для четных n, равна

$$g_{\text{ядерн.}}\ (\text{орто}) = \sum_{n=0,\,2,\,4,\,\ldots,\,2i}^{\infty} [2(2i-n)+1] = (i+1)(2i+1), \tag{93}$$

а для пара-состояний

$$g_{\text{ядерн.}}\ (\text{пара}) = \sum_{n=1,\,3,\,5,\,\ldots,\,2i-1}^{\infty} [2(2i-n)+1] = i(2i+1). \tag{94}$$

Отсюда следует, что статистический вес ядерных спинов определяется умножением числа вращательных орто-уровней на $(i+1)(2i+1)$ и числа пара-уровней на $i(2i+1)$.

Ядерный спин водородного атома равен $\frac{1}{2}$, откуда следует, что фактор ядерного спина равен 3 для орто-состояний и 1 для пара-состояний. На основании ряда теоретических и экспериментальных исследований было установлено, что в молекулярном водороде пара-уровни соответствуют четным вращательным квантовым числам J, а орто-уровни — нечетным числам. Из этого следует, что полная вращательная сумма состояний для молекулы водорода может быть выражена следующим образом:

$$f_{\text{вращ.}} = \sum_{J=0,\,2,\,4,\,\ldots}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\varepsilon_J/kT} + 3 \sum_{J=1,\,3,\,5,\,\ldots} (2J+1)\, e^{-\varepsilon_J/kT}, \tag{95}$$

где ε_J — вращательная энергия J-го уровня.

Так как ядро дейтерия состоит из двух элементарных частиц — протона и нейтрона, в то время как ядро водорода состоит только из протона, то на основании изложенного ясно, что ядра дейтерия должны подчиняться статистике Бозе-Эйнштейна; иными словами, собственная функция в этом случае должна быть симметричной. Ядра водорода подчиняются статистике Ферми-Дирака, т. е. их полная собственная функция антисимметрична. Так как остальные свойства двух ядер — дейтерия и протона — тождественны, то распределение орто- и пара-состояний между вращательными уровнями в молекуле дейтерия противоположно тому, которое имеет место в молекуле водорода, т. е. четные вращательные уровни для молекулярного дейтерия являются орто-состояниями, а нечетные значения — пара-состояниями. Ядерный спин дейтерия равен единице, и поэтому соответствующие множители равны 6 для орто- и 3 для пара-состояний. Таким образом, полная вращательная сумма состояний для молекулярного дейтерия выразится следующим образом:

$$f_{\text{вращ.}} = 6 \sum_{J=0,\,2,\,4,\ldots}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\varepsilon_J/kT} + 3 \sum_{J=1,\,3,\,5,\ldots}^{\infty} (2J+1) e^{-\varepsilon_J/kT}. \tag{96}$$

В молекуле, состоящей из разных ядер, не существует орто- и пара-состояний. Фактор ядерного спина двухатомной молекулы для всех вращательных уровней равен:

$$(2i+1)(2i'+1),$$

где i и i' — спиновые квантовые числа двух ядер. Если i' заменить на i, то эта величина будет равна сумме соответствующих значений для орто- и пара-состояний. Таким образом, вращательная сумма состояний для двухатомной молекулы с разнородными ядрами равна

$$f_{\text{вращ.}} = (2i+1)(2i'+1) \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\varepsilon_J/kT}, \tag{97}$$

причем сумма берется по всем целочисленным значениям J от нуля до бесконечности.

Согласно сделанному предположению, колебательная и вращательная энергии независимы, и поэтому молекулу приближенно можно считать жесткой системой. Как следует из квантовой механики, для подобной двухатомной молекулы вращательная энергия выражается следующим образом:

$$\varepsilon_J = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}, \tag{98}$$

где I — момент инерции молекулы. Поэтому для молекулы с разными ядрами из уравнений (97) и (98) вытекает

$$f_{\text{вращ.}} = g_{\text{ядерн.}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\rho J(J+1)}, \tag{99}$$

где $\rho = h^2/8\pi^2 IkT$, а $g_{\text{ядерн.}}$ — степень вырождения ядерного спина, т. е. $(2i+1)(2i'+1)$. Если ρ мало, что имеет место при относительно высоких температурах, особенно для молекул, имеющих большие моменты инерции, то суммирование в уравнении (99) может быть заменено интегрированием. Следовательно,

$$f_{\text{вращ.}} = g_{\text{ядерн.}} \int_0^{\infty} 2\left(J+{}^1/_2\right) e^{-(J+{}^1/_2)^2\rho}\, dJ = \tag{100}$$

$$= \frac{g_{\text{ядерн.}}}{\rho}, \tag{101}$$

откуда

$$f_{\text{вращ.}} = g_{\text{ядерн.}} \left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right). \tag{102}$$

Если двухатомная молекула имеет одинаковые ядра, то вращательная сумма состояний в общем случае может быть записана в виде:

$$f_{\text{вращ.}} = g'_{\text{ядерн.}} \sum_{J=0,2,\ldots}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\rho J(J+1)} + g''_{\text{ядерн.}} \sum_{J=1,3,\ldots}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\rho J(J+1)}, \qquad (103)$$

где $g'_{\text{ядерн.}}$ и $g''_{\text{ядерн.}}$ представляют собой спиновые факторы, т. е. $i(2i+1)$ и $(i+1)(2i+1)$, причем выбор между ними делается в зависимости от распределения вращательных уровней между орто- и пара-состояниями. При малых значениях ρ обе суммы в уравнении (103) становятся почти одинаковыми, и, если заменить суммирование интегрированием, то можно легко показать, что каждая из этих сумм равна $\frac{1}{2}\rho$ и тогда

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{g'_{\text{ядерн.}} + g''_{\text{ядерн.}}}{2\rho}, \qquad (104)$$

где $g'_{\text{ядерн.}} + g''_{\text{ядерн.}}$ равняется $(2i+1)^2$.

Этот результат является достаточно точным для всех двухатомных молекул, вплоть до очень низких температур, за исключением водорода и дейтерия. Моменты инерции молекул водорода и дейтерия сравнительно столь малы, что такое приближение не приводит к серьезным ошибкам только при температурах выше 273 и 200° K соответственно. Этот же вывод можно выразить в несколько иной форме. Уравнение (104) применимо к водороду и дейтерию только при условии, что для них имеет место „нормальное" отношение между количествами молекул в орто- и пара-формах, т. е. 3 : 1 для водорода и 1 : 2 для дейтерия. При „равновесных" отношениях орто- и пара-молекул водорода и дейтерия при низких температурах такое приближение уже незаконно, и для определения вращательной суммы состояний необходимо произвести полное суммирование согласно уравнениям (95) и (96), причем значения вращательной энергии следует заимствовать из спектроскопических данных.

Для двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами, имеющими спин, равный нулю, например, для молекулы кислорода, состоящей из двух атомов O^{16}, фактор ядерного спина для пара-состояний, т. е. величина $i(2i+1)$ равняется нулю. Это находится в согласии с результатами наблюдений, показывающими, что в спектрах таких молекул вращательные уровни отсутствуют через один. Если предположить, что нечетные значения J соответствуют орто-уровням, что действительно имеет место, то вращательная сумма состояний должна иметь

вид:

$$f_{\text{вращ.}} = g_{\text{ядерн.}} \sum_{J=1,3,5,\ldots}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\varepsilon_J/kT}, \qquad (105)$$

где множитель $g_{\text{ядерн.}}$, равный $(i+1)(2i+1)$, обращается в единицу, так как i равняется нулю. Если значение ε_J подставить из уравнения (98) и, как и прежде, предполагать, что ρ мало, то, заменяя суммирование интегрированием, легко показать, что уравнение (105) сводится к следующему выражению:

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{1}{2\rho}. \qquad (106)$$

Этот результат был бы правильным, если бы основным состоянием молекулы O_2 являлось сингулетное, как для большинства двухатомных молекул. Однако основным состоянием кислорода является $^3\Sigma$, т. е. самый низкий уровень представляет собой триплетное состояние. Так как разница в энергиях трех уровней мала, то соответствующие им члены суммы состояний можно считать одинаковыми. Из этого следует, что для молекулы кислорода вращательная сумма состояний, учитывающая электронные и ядерные факторы, равна

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{3}{2\rho}. \qquad (107)$$

При этом предполагается, что температура не превышает 1000° K, т. е. того значения, выше которого должен быть принят во внимание первый возбужденный уровень (см. стр. 174).

В окиси азота, для которой основным состоянием является $^2\Pi$, расстояние между линиями в дублете соответствует 120 $см^{-1}$; это значение слишком велико для того, чтобы им можно было пренебречь. Поэтому при расчете следует ввести множитель $e^{-hc\bar{\nu}/kT}$, в котором $\bar{\nu} = 120$ $см^{-1}$. Кроме того, молекулы, имеющие основные термы, отличные от Σ, обнаруживают явление, известное под названием Λ-расщепления, при котором каждый вращательный уровень расщепляется на два близко расположенных подуровня. Следовательно, в этом случае необходимо умножить вращательную сумму состояний на 2. Поэтому полная вращательная сумма состояний с электронными и ядерными составляющими для окиси азота может быть написана так*:

$$f_{\text{вращ.}} = g_{\text{эл.}}\, g_{\text{ядерн.}} \left(1 + e^{-hc\bar{\nu}/kT}\right) \sum_{J=1/2,\,3/2,\,5/2,\ldots} (2J+1)\, e^{-\varepsilon_J/kT}, \qquad (108)$$

* Данное уравнение не является точным, так как два уровня дублета имеют разные значения J и суммирования по ним не являются тождественными. Однако при высоких температурах этой разницей можно пренебречь. Кроме того, следует отметить, что для окиси азота значения J не являются целыми, а представляют собой половины нечетных целых чисел: $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$ и т. д.

где $g_{\text{эл.}}$ — электронный статистический вес, который в случае Λ-расщепления равен 2; $g_{\text{ядерн.}}$ равно 3, так как ядерные спины N^{14} и O^{16} соответственно равны 1 и 0. Единица в первых скобках представляет собой фактор $e^{-\varepsilon/kT}$ при $\varepsilon = 0$ для нижнего подуровня дублета основного уровня, а другой член в этой же скобке относится ко второму подуровню с $\bar{\nu} = 120$ $см^{-1}$, как это уже было рассмотренно выше. Суммирование в последнем множителе, как и в предыдущих случаях, можно заменить на интегрирование, результаты которого совпадают с уравнением (102).

Обобщая результаты, полученные для отдельных веществ, мы видим, что если во вращательную сумму состояний включить также электронную и ядерную составляющие, то для любой двухатомной молекулы ее можно представить в следующем виде:

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{g_{\text{эл.}}\, g_{\text{ядерн.}}}{\sigma} \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}, \tag{109}$$

где $g_{\text{ядерн.}} = (2i+1)(2i'+1)$, причем i и i' могут быть одинаковыми или отличными друг от друга; σ называется „числом симметрии", которое представляет собой число неразличимых ориентаций молекулы, получаемых одна из другой при вращении. Для двухатомных веществ с одинаковыми ядрами, например H_2, D_2, O_2, N_2, $\sigma = 2$, для молекул с разными ядрами $\sigma = 1$. Следует отметить, что молекулы, в которых два атома представляют собой изотопы одного и того же элемента, например HD, $O^{16}O^{18}$, $N^{14}N^{15}$, $Cl^{35}Cl^{37}$, должны рассматриваться как состоящие из различных ядер, и у них не может быть орто- и пара-состояний. Электронные и ядерные спиновые факторы $g_{\text{эл.}}$ и $g_{\text{ядерн.}}$, само собой разумеется, должны вычисляться отдельно для каждого конкретного случая.

Многоатомные молекулы. Уравнение (109) можно применить для вычисления вращательной суммы состояний любой жесткой *линейной* многоатомной молекулы, так как такие молекулы имеют только один момент инерции. Для несимметричных молекул, как, например, HCN N_2O, число симметрии равно единице, а для таких, как CO_2 и C_2H_2, оно равно 2. Ядерная составляющая суммы состояний всегда равняется и произведению членов $(2i+1)$ каждого из атомов молекулы.

Вращательная сумма состояний для жесткой *нелинейной* многоатомной молекулы с тремя равными моментами инерции, т. е. для жесткого сферического ротатора, какими являются, например, метан или четыреххлористый углерод, выразится следующим образом:

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{g_{\text{эл.}}\, g_{\text{ядерн.}}}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\rho J(J+1)}, \tag{110}$$

где ρ, как и раньше, равно

$$\rho = \frac{h^2}{8\pi^2 IkT}, \tag{111}$$

причем I, как обычно, обозначает момент инерции. Если суммирование снова заменить на интегрирование, то получим

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{g_{\text{эл.}}\, g_{\text{ядерн.}}}{\sigma} \frac{\pi^{1/2}}{\rho^{3/2}} \tag{112}$$

$$= \frac{g_{\text{эл.}}\, g_{\text{ядерн.}}}{\sigma} \pi^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right)^{3/2}, \tag{113}$$

причем для молекул типа CR_4 число σ равно 12. Следует заметить, что эти уравнения применимы только при отсутствии внутримолекулярного свободного вращения.

Если молекула имеет симметрию, подобную, например, симметрии молекулы аммиака или хлороформа, то два из трех моментов инерции равны друг другу. Выражение для вращательной энергии в этом случае будет сравнительно сложным, и, пользуясь им, можно получить для вращательной суммы состояний только приближенное уравнение, а именно

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{g_{\text{эл.}}\, g_{\text{ядерн.}}}{\sigma} \cdot \frac{\pi^{1/2}}{\rho_A \rho_C^{1/2}}, \tag{114}$$

где ρ_A и ρ_C определяются выражениями, аналогичными уравнению (111), причем два равных момента инерции обозначены через A, а третий — через C. По аналогии с уравнениями (112) и (114), мы можем написать выражение для вращательной суммы состояний несимметричной молекулы с тремя разными моментами инерции A, B и C:

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{g_{\text{эл.}}\, g_{\text{ядерн.}}}{\sigma} \frac{\pi^{1/2}}{(\rho_A \rho_B \rho_C)^{1/2}} *. \tag{115}$$

Подставляя в уравнение (115) значения ρ_A, ρ_B и ρ_C, можно записать его в следующей форме, в которой оно часто применяется:

$$f_{\text{вращ.}} = \frac{g_{\text{эл.}}\, g_{\text{ядерн.}}}{\sigma} \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3}. \tag{116}$$

Если асимметрический ротатор является плоским, как, например, молекула воды или бензола, то формулы упрощаются, так как $A + B$ равно C. В этих двух случаях σ равно соответственно 2 и 12.

Сумма состояний и константы равновесия. Если некоторая система, находящаяся в состоянии А, может, в результате химического или физического превращения, перейти в состояние В и наоборот, то константа равновесия K_c этой системы выражается следующим образом:

$$K_c = \frac{\text{концентрация в конечном состоянии}}{\text{концентрация в начальном состоянии}} = \tag{117}$$

$$= \frac{\text{число молекул в конечном состоянии/(объем системы)}}{\text{число молекул в начальном состоянии/(объем системы)}} \tag{118}$$

* Это уравнение можно рассматривать как общее выражение для $f_{\text{вращ.}}$ нелинейной молекулы. Если $A = B = C$, то оно сводится к уравнению (112). Если $A = B$, то оно превращается в уравнение (114).

Как было сказано (см. стр. 171), число молекул любого сорта в данном объеме пропорционально полной сумме состояний данного вещества в этом объеме и, таким образом, уравнение (118) принимает вид

$$K_c = \frac{f_f/V}{f_i/V}, \qquad (119)$$

где f_f — сумма состояний конечного, а f_i — начального состояния, V — объем системы. Так как в каждую из величин f входит поступательная сумма состояний, которая, согласно уравнению (85), пропорциональна объему системы, то уравнение (119) можно переписать в виде:

$$K_c = \frac{F_f}{F_i}, \qquad (120)$$

где величины F представляют собой суммы состояний на единицу объема. Таким образом, при нахождении сумм состояний объем V системы во внимание не принимается.

Пользуясь в точности такими же соображениями, как и приведенные выше, легко показать, что для обратимой реакции

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + c\mathrm{C} + \ldots \rightleftharpoons l\mathrm{L} + m\mathrm{M} + n\mathrm{N} + \ldots$$

константа равновесия может быть выражена через суммы состояний соответствующих веществ на единицу объема, а именно

$$K_c = \frac{F_{\mathrm{L}}^l F_{\mathrm{M}}^m F_{\mathrm{N}}^n}{F_{\mathrm{A}}^a F_{\mathrm{B}}^b F_{\mathrm{C}}^c}. \qquad (121)$$

Таким образом, если известны суммы состояний, то можно определить константу равновесия системы, а также изменение свободной энергии реакции и другие термодинамические величины.

Так как константа равновесия равняется отношению сумм состояний, в выражения для которых энергия входит в показатель степени, а именно

$$K_c = \frac{F_f}{F_i} = \frac{\sum_f g_f e^{-\varepsilon_f/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}, \qquad (122)$$

то, очевидно, любой уровень энергии произвольно может быть принят за нулевой, от которого и следует производить отсчеты энергий различных уровней ε_i и ε_f. Предположим, например, что кривая, изображенная на рис. 52, представляет собой изменение энергии для какого-либо процесса. На этой кривой различные квантовые уровни для одного вида энергии показаны горизонтальными линиями. Самый низкий (нулевой) квантовый уровень начального состояния, т. е. уровень, соответствующий состоянию при абсолютном нуле температуры, может быть произвольно принят за начало отсчета. Поэтому при вычислении суммы состояний все энергии ε_i для начального состояния и ε'_f — для конечного должны отсчитываться от этого уровня. Можно принять, что ε'_f равняется сумме $\varepsilon_0 + \varepsilon_f$, где первая величина представляет собой расстояние между нулевыми уровнями энергии начального и конечного состояний, а вторая — энергию любого уровня конечного состояния относительно его собственного нулевого уровня. Итак, полагаем

$$\varepsilon'_f = \varepsilon_0 + \varepsilon_f,$$

и тогда

$$F_f = \sum_f g_f e^{-\varepsilon'_f/kT} = e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_f g_f e^{-\varepsilon_f/kT}. \qquad (123)$$

Это и есть конечная форма часто употребляемого соотношения, имеющего, в частности, большое значение для теории скоростей реакций.

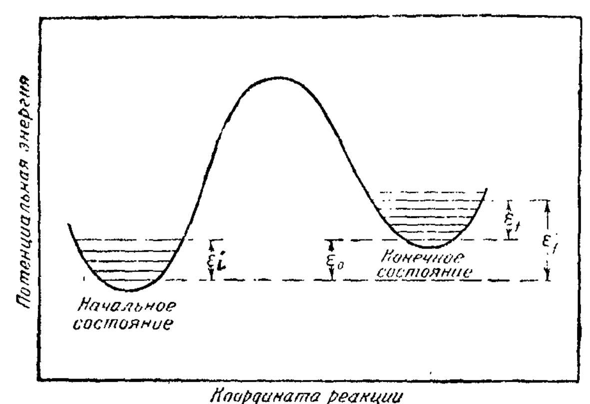


Рис. 52. Уровни энергии для вычисления сумм состояний.

Следует отметить, что хотя на рис. 52 приведена кривая только для одного типа энергии, общие соображения подобного рода справедливы для всех форм энергии. Вследствие того, что только колебательное движение имеет значительную нулевую энергию, величину ε_0 в уравнении (123) можно рассматривать как разность полных энергий конечного и начального состояний при абсолютном нуле.

Как было показано выше, полная сумма состояний должна включать в себя множители ядерных спинов различных веществ. Однако большею частью при вычислении констант равновесий эти множители могут быть отброшены по следующей причине. Рассмотрим простую реакцию

$$\mathrm{A}_2 + \mathrm{B}_2 \rightleftharpoons 2\mathrm{AB},$$

для которой константа равновесия выражается равенством

$$K=\frac{F^2_{AB}}{F_A F_B}. \tag{124}$$

Здесь F_A, F_B и F_{AB} — полные суммы состояний для единицы объема молекул A_2, B_2 и AB соответственно. Пусть Q_A, Q_B и Q_{AB} представляют собой соответствующие суммы состояний, в которых не принят во внимание эффект ядерного спина. Тогда полные суммы состояний выразятся следующим образом:

$$F_A=\frac{1}{2}\,Q_A(2i_A+1)^2; \quad F_B=\frac{1}{2}\,Q_B(2i_B+1)^2;$$
$$F_{AB}=Q_{AB}(2i_A+1)(2i_B+1),$$

где i_A и i_B — ядерные спины атомов A и B. Согласно уравнению (124), константа равновесия будет равна

$$K=\frac{[Q_{AB}(2i_A+1)(2i_B+1)]^2}{[{}^1/_2\,Q_A(2i_A+1)^2]\,[{}^1/_2\,Q_B(2i_B+1)^2]}=\frac{4Q^2_{AB}}{Q_A Q_B}. \tag{125}$$

Если бы члены, учитывающие ядерные спины, были полностью отброшены с самого начала, но одновременно были бы введены числа симметрии, равные 2 для A_2 и B_2 и единице для AB, то суммы состояний были бы соответственно равны $\frac{1}{2}\,Q_A$, $\frac{1}{2}\,Q_B$ и Q_{AB}. Подставляя эти величины в уравнение (124) вместо F, мы получили бы

$$K=\frac{Q^2_{AB}}{\left(\frac{1}{2}\,Q_A\right)\left(\frac{1}{2}\,Q_B\right)}=\frac{4Q^2_{AB}}{Q_A Q_B}. \tag{126}$$

Это выражение тождественно выражению (125). Таким образом, константа равновесия, полученная при помощи сумм состояний, в которые вместо членов, содержащих ядерные спины, введены числа симметрии, является правильной. К этому же выводу можно притти в случае любой реакции. При этом несущественно, участвуют ли в реакции симметричные или несимметричные молекулы или просто атомы. Единственное исключение из этого правила представляют собой реакции, в которых происходит изменение отношения числа молекул в орто- и пара-состояниях. При этом приближенное уравнение (104) и родственные ему выражения теряют смысл, и вместо них должен быть применен более сложный метод суммирования.

ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

Статистическое вычисление скоростей реакции [3]. Статистическое вычисление скоростей реакций основано на применении сумм состояний, рассмотренных в этой главе.

В любом процессе, в котором принимают участие атомы или молекулы и который требует энергии активации, т. е. скорость которого зависит от множителя вида $e^{-\alpha/T}$, атомы или молекулы должны сначала сблизиться для образования активированного комплекса или, в более общем случае, перейти в „активированное состояние". Как было показано в гл. III, следует считать, что активированный комплекс находится на вершине энергетического барьера, лежащего между начальным и конечным состоянием. Скорость реакции определяется скоростью, с которой активированный комплекс проходит через вершину барьера. Было также показано, что конфигурация, соответствующая активированному состоянию, обладает всеми свойствами обычной молекулы, за исключением того, что частота нормального колебания вдоль координаты разложения имеет мнимое значение. Другими словами, активированный комплекс устойчив по отношению к перемещению во всех направлениях, кроме одного, двигаясь вдоль которого он распадается на части. Если энергетический барьер имеет сравнительно плоскую вершину, то степень свободы, соответствующая координате разложения, статистически может рассматриваться как одномерное поступательное движение. Таким образом, активированный комплекс сохраняет $3n$ степеней свободы, где n — число атомов, которое он содержит *.

При статистическом рассмотрении скоростей реакций будет предполагаться, что *исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированными комплексами*** и что последние разлагаются с конечной скоростью. Для удобства рассуждений предположим, что активированному состоянию на вершине энергетического барьера соответствует потенциальный ящик произвольной длины δ (рис. 53). Как будет показано ниже, действительная величина δ несущественна, так как в конечное выражение она не входит.

Истинная скорость реакции определяется средней скоростью перехода активированных комплексов через вершину барьера. Как было показано на стр. 164, вероятность $P(\dot{x})_1$ того, что молекула имеет скорость, лежащую между $\dot{x}$ и $\dot{x}+d\dot{x}$, для одной степени свободы равна:

$$P(\dot{x})_1=\text{const.}\, e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2kT}}\,d\dot{x}, \tag{127}$$

* Согласно „соотношению неопределенностей" квантовой механики для определения отдельного активированного комплекса необходимо постулировать, что на вершине барьера ему соответствует область, имеющая конечные размеры. В классической теории таких ограничений нет, и для большинства химических реакций вследствие плоской формы барьера эти ограничения несущественны. Применяемое ниже статистическое среднее из многих комплексов приводит к тому же результату.

** Это является одним из основных постулатов развиваемой здесь теории. Он предполагает, что реакция не изменяет заметным образом равновесную концентрацию активированных комплексов.

где величина γ в уравнении (40) заменена произведением kT. Если предположить, что в активированном состоянии имеется равновесное распределение скоростей, то средняя скорость движения комплексов в одном направлении, а именно — в направлении прямой реакции определится следующим образом:

$$\bar{\dot{x}} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2kT}} \dot{x} d\dot{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2kT}} d\dot{x}} \,. \tag{128}$$

Здесь пределы интегрирования в знаменателе взяты от ∞ до $-\infty$, что учитывает фактическое движение комплексов в обоих направлениях, в то время как в числителе интегрирование производится в пределах

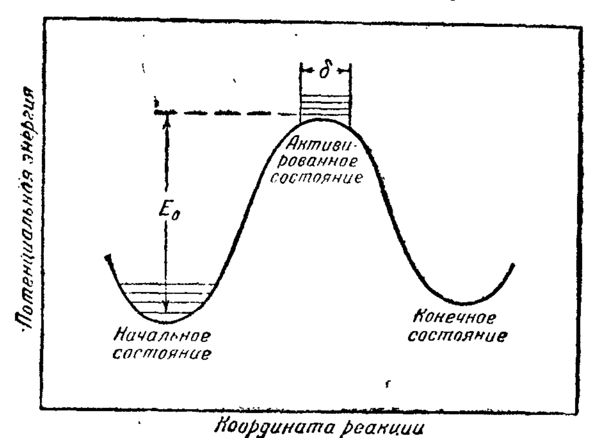


Рис. 53. Кривая потенциальной энергии реакции с воображаемым потенциальным ящиком, соответствующим активированному состоянию.

от нуля до бесконечности, так как требуется определить среднюю скорость движения только в направлении разложения. Вычисление дает:

$$\bar{\dot{x}} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}. \tag{129}$$

Таким образом, средняя скорость прохождения активированного комплекса через барьер в одном направлении вдоль координаты разложения равна $\left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2}$, где m^* — эффективная масса комплекса для данного направления.

Среднее время τ прохождения через барьер, являющееся средней продолжительностью жизни активированного комплекса, равняется длине вершины барьера δ, деленной на среднюю скорость $\bar{\dot{x}}$, которая

определяется из уравнения (129). Таким образом

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{\dot{x}}} = \delta \left(\frac{2\pi m^*}{kT}\right)^{1/2}. \tag{130}$$

Доля активированных комплексов, переходящих через вершину барьера в единицу времени, равна $\frac{1}{\tau}$ и, следовательно, если $c_{\ddagger}$ представляет собой число активированных комплексов в единице объема, находящихся в пределах отрезка δ координаты разложения, то величина $\frac{c_{\ddagger}}{\tau}$ равна числу комплексов, переходящих через вершину барьера за единицу времени в единице объема. Если каждый комплекс, переходящий через барьер, распадается, т. е. если трансмиссионный коэфициент (стр. 149) равен единице, то $\frac{c_{\ddagger}}{\tau}$ равняется скорости реакции v, т. е.

$$v = \frac{c_{\ddagger}}{\tau} = c_{\ddagger} \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \,. \tag{131}$$

Если вещества A, B, ... и т. д. реагируют друг с другом, образуя активированный комплекс, и k представляет собой удельную скорость реакции, выраженную в единицах концентрации, то действительная скорость, т. е. число молекул, распадающихся в единице объема за единицу времени, равна $kc_A c_B \ldots$, где c_A, c_B, ... — концентрации, выраженные в числах молекул на единицу объема. Отсюда получаем, что скорость реакции равна

$$v \equiv kc_A c_B \ldots = c_{\ddagger} \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \tag{132}$$

и, следовательно,

$$k = \frac{c_{\ddagger}}{c_A c_B \ldots} \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \,. \tag{133}$$

Так как, согласно сделанному предположению, активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами, то для этой системы можно написать константу равновесия в виде:

$$K_a = \frac{a_{\ddagger}}{a_A a_B \ldots}, \tag{134}$$

где величины a обозначают активности различных веществ. Если поведение участвующих в процессе веществ считать идеальным, то активности можно заменить концентрациями:

$$K_c = \frac{c_{\ddagger}}{c_A c_B \ldots} \,. \tag{135}$$

С другой стороны, константы равновесия можно выразить через суммы состояний, как это было уже показано на стр. 184:

$$K_c = \frac{F'_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots}, \tag{136}$$

где величины F представляют собой полные суммы состояний для единицы объема. Если аналогично тому, как было сделано при выводе уравнения (123), вынести за знак суммирования множитель, содержащий разность энергий нулевых уровней, то уравнение (136) можно представить в виде:

$$K_c = \frac{F'_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots} e^{-E_0/RT}, \tag{137}$$

где E_0 — разность между энергиями нулевых уровней на моль активированного комплекса и исходных веществ * (см. рис. 18). Эта величина энергии при 0°K, которую должны получить исходные вещества, чтобы перейти в активированное состояние и прореагировать, — иными словами, E_0 равняется энергии активации реакции при 0°K (ср. стр. 105). Так как энергия E_0 относится к одному молю, то постоянная Больцмана k должна быть заменена газовой постоянной на моль R. Теперь когда множитель $e^{-E_0/RT}$ вынесен за знак суммы состояний, при вычислении величин F в уравнении (137) за начало отсчета энергии должны приниматься *в каждом случае* нулевые энергетические уровни соответствующих веществ. Это условие, конечно, находится в согласии с обычным методом выражения сумм состояний и не усложняет вычислений.

Из уравнений (133), (135) и (137) следует, что

$$k = \frac{F'_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots}\left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-E_0/RT}. \tag{138}$$

Вместо величины $F'_{\ddagger}$, представляющей собой полную сумму состояний активированного комплекса, удобно пользоваться новой суммой $F_{\ddagger}$, в которую не входит множитель $f^{\ddagger}_{\text{пост.(1)}}$, соответствующий степени свободы поступательного движения вдоль координаты разложения, так что $F_{\ddagger}' = F_{\ddagger} f^{\ddagger}_{\text{пост.(1)}}$. Сумма состояний поступательного движения, согласно уравнению (84), равна

$$f^{\ddagger}_{\text{пост.(1)}} = \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta. \tag{139}$$

* Условимся в дальнейшем обозначать латинской большой буквой E энергию на моль, а греческой буквой ε — энергию на одну молекулу.

Таким образом, уравнение (138) сводится к следующему выражению:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots} e^{-E_0/RT} \quad *. \tag{140}$$

Следует отметить, что величина kT/h в уравнении (140) получается в результате перемножения двух множителей — суммы состояний $(2\pi m^* kT)^{1/2}/h$ из уравнения (139) и скорости в направлении разложения $(kT/2\pi m^*)^{1/2}$ из уравнения (138). Каждый из этих множителей зависит от свойств активированного комплекса, двигающегося вдоль координаты разложения, однако величина kT/h уже является одинаковой для всех типов исходных веществ и для всех реакций. Поэтому множитель kT/h, имеющий размерность частоты, для каждой температуры является универсальной постоянной. Он представляет собой частоту, с которой активированный комплекс переходит через вершину барьера при данной температуре; при 300°K эта частота составляет около $6 \cdot 10^{12}$ сек.$^{-1}$**.

Чтобы учесть возможность того, что не каждый активированный комплекс, достигающий вершины барьера и двигающийся вдоль координаты разложения, будет действительно распадаться и давать продукты реакции, необходимо ввести трансмиссионный коэфициент $\varkappa$. Тогда

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots} e^{-E_0/RT}. \tag{141}$$

Если бы активированный комплекс был нормальной молекулой, у которой степень свободы, соответствующая координате разложения, была заменена жесткой связью, или если бы δ была выбрана так (как это сделано в примечании*), чтобы $f^{\ddagger}_{\text{пост. (1)}}$ обратилась в единицу, то сумма состояний имела бы в точности значение $F_{\ddagger}$, которое

* Ввиду того, что в уравнение (140) δ не вошла, то действительно эта величина является произвольной. Если бы она была выбрана равной $h/(2\pi m^* kT)^{1/2}$ и таким образом имела бы порядок 10^{-8} *см*, то $f^{\ddagger}_{\text{пост. (1)}}$ должна была бы равняться единице. В этом случае $F_{\ddagger}'$ и $F_{\ddagger}$ были бы тождественны, и, следовательно, не было бы необходимости включать в первую из этих функций дополнительную степень свободы поступательного движения вдоль координаты разложения.

** Можно привести другое приближенное обоснование появления множителя kT/h. Классическая сумма состояний для колебательного движения с частотой ν, совпадающая при высоких температурах с квантово-механическим выражением, равна $kT/h\nu$. Скорость, с которой происходит разложение, т. е. скорость перехода через барьер, можно принять равной частоте ν колебания активированного комплекса вдоль координаты реакции, так как каждое колебание приводит к распаду. Произведение соответствующей суммы состояний $(kT/h\nu)$ на скорость ν перехода через барьер равно kT/h, как и было найдено выше.

она имеет в уравнениях (140) и (141). Отсюда следует, что, считая активированные комплексы за нормальные молекулы, выражение

$$\left(\frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots}\right) e^{-E_0/RT}$$

можно рассматривать как константу равновесия между активированным и начальным состояниями. Если эту константу равновесия обозначить через $K^{\ddagger}$, то уравнение (141) приводится к простому виду:

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} K^{\ddagger}. \qquad (142)$$

Следует напомнить, что при выводе уравнения (142) удельная скорость реакции выражалась в единицах концентраций, т. е. за стандартное состояние была выбрана концентрация, равная единице. При этих условиях $K^{\ddagger}$ представляет собой константу равновесия, выраженную через концентрации. Если для выражения удельной скорости вместо концентраций применены парциальные давления, т. е. в случае, когда за стандартное состояние выбрано давление, равное единице, то легко видеть, что $K^{\ddagger}$ является константой равновесия, выраженной через парциальные давления. Следовательно, уравнение (142) справедливо при любом выборе стандартного состояния при условии, что k и $K^{\ddagger}$ выражены в одинаковых единицах. Однако необходимо отметить, что уравнения, в которые входят суммы состояний, например, уравнение (141), справедливы только для единиц концентрации.

В некоторых реакциях образование активированного комплекса сопровождается освобождением других молекул или ионов, которые не принимают больше участия в реакции. Например, при реакции между веществами A и B, наряду с образованием активированного комплекса $M^{\ddagger}$, могут образоваться устойчивые вещества N и O. При этом устанавливается равновесие между начальным и активированным состояниями:

$$A + B + \ldots \rightleftharpoons M^{\ddagger} + N + O.$$

Применение изложенного выше метода приводит к следующему выражению, которое аналогично уравнению (141):

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\ddagger}}{F_A F_B \ldots} F_N F_O e^{-E_0/RT}. \qquad (143)$$

Это уравнение можно написать в той же форме, что и уравнение (142), где $K^{\ddagger}$ представляет собой константу равновесия между A, B и т. д., с одной стороны, и $M^{\ddagger}$, N и O — с другой.

Уравнения (141), (142) и (143) или эквивалентные им выражения определяют удельную скорость любой реакции в любой фазе при условии, что медленной стадией реакции является преодоление энергетического барьера. Эти уравнения составляют основу теории, ставшей известной как „теория абсолютных скоростей реакций“.

Просачивание сквозь энергетический барьер [4]. Согласно классической теории, реагирующие молекулы, прежде чем перейти в конечное состояние, должны преодолеть энергетический барьер. Однако, согласно квантовой механике, имеется определенная вероятность того, что молекулы с меньшим запасом энергии будут также переходить из начального состояния в конечное. Это явление, получившее название „туннельного эффекта“, или „просачивания“ сквозь энергетический барьер, зависит от кривизны барьера вблизи его вершины. Для учета этого эффекта в уравнения (141) и (142) следует ввести дополнительный множитель $1 - \frac{1}{24}\left(\frac{h\nu_l}{kT}\right)^2$. Величина ν_l представляет собой мнимую частоту колебания, связанного с изменением междуатомного расстояния вдоль координаты разложения, и может быть вычислена, если известна поверхность потенциальной энергии, определяемая по методу, описанному на стр. 123. Так как ν_l — мнимая величина, то значение ν_l^2 отрицательно, вследствие чего поправочный член оказывается больше единицы. Чем выше температура и чем меньше кривизна поверхности, тем меньше отличается этот член от единицы. Эффект просачивания, вообще говоря, незначителен, и обычно им можно пренебречь, не допуская серьезной ошибки. Для плоской поверхности или для поверхности, имеющей малую кривизну, численное значение ν_l^2 мало, и поведение системы приближается к тому, которого следовало бы ожидать на основании классической теории.

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ УДЕЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ [5]

Мономолекулярные реакции. Выведем теперь некоторые уравнения для удельных скоростей простых реакций, основываясь при этом на уравнении (141). Рассмотрим в первую очередь мономолекулярную реакцию разложения нелинейной молекулы, содержащей n атомов. Будем рассматривать активированный комплекс как нормальную молекулу, имеющую $3n - 7$ степеней свободы колебательного движения; тогда его сумма состояний может быть представлена в виде произведения следующих множителей: 1) суммы состояний трех степеней свободы поступательного движения на единицу объема

$$F_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3}, \qquad (144)$$

где m — действительная масса активированного комплекса*; 2) суммы

* Эта величина отличается от эффективной массы m^* комплекса, двигающегося вдоль координаты разложения, которая входит в уравнение (139).

состояний трех вращательных степеней свободы, которая может быть получена из уравнений (115) и (116), и 3) суммы состояний для $3n-7$ колебательных движений, а именно:

$$F_{\text{колеб.}} = \prod^{3n-7} (1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT})^{-1}. \tag{145}$$

Сумма состояний для исходных веществ определяется произведением трех аналогичных величин, причем сумма состояний поступательного движения для исходных веществ тождественна соответствующей сумме для активированного комплекса. Значение вращательной суммы состояний также определяется по уравнениям (115) или (116), в которые надо подставить соответствующие числа симметрии и моменты инерции. Сумма состояний колебательного движения для исходных веществ содержит только $3n-6$ множителей, как и любая нелинейная молекула. Предполагая, что электронный фактор не меняется при переходе из начального в активированное состояние и подставляя приведенные выше величины в уравнение (141), получим следующее выражение для удельной скорости:

$$k = \varkappa \frac{\sigma_i}{\sigma_{\ddagger}} \left(\frac{A_{\ddagger} B_{\ddagger} C_{\ddagger}}{A_i B_i C_i} \right)^{1/2} \frac{\prod^{3n-7} (1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT})^{-1}}{\prod^{3n-6} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1}} \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT}, \tag{146}$$

где индекс i относится к начальному состоянию, а значок $\ddagger$ — к активированному состоянию. При $kT \gg h\nu$, т. е. при относительно высоких температурах, характер колебательного движения приближается к классическому, и величину $(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}$ можно заменить через $kT/h\nu$. При этом уравнение (146) принимает более простой вид:

$$k = \varkappa \frac{\sigma_i}{\sigma_{\ddagger}} \left(\frac{A_{\ddagger} B_{\ddagger} C_{\ddagger}}{A_i B_i C_i} \right)^{1/2} \frac{\prod^{3n-6} \nu_i}{\prod^{3n-7} \nu_{\ddagger}} e^{-E_0/RT}. \tag{146a}$$

Наоборот, если частоты колебаний велики, а температура не слишком высока, то $e^{-h\nu/kT}$ мало отличается от нуля; в этом случае колебательная сумма состояний приближается к единице.

Бимолекулярные реакции. Для простой бимолекулярной реакции, в которой участвуют атом и двухатомная молекула,

$$A + BC \rightarrow A \ldots B \ldots C \rightarrow AB + C,$$

энергия активации будет наименьшей при линейном расположении атомов в активированном комплексе $A \ldots B \ldots C$, если предполагать, что взаимодействуют s-электроны (стр. 96). Именно такая конфигурация активированного комплекса будет принята в дальнейшем.

Обозначая величины, относящиеся к исходным веществам A и BC, соответственно индексами 1 и 2, для сумм состояний легко получить

следующие выражения:

$$F_{\ddagger} = g_{\ddagger} \frac{(2\pi m_{\ddagger} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I_{\ddagger} kT}{\sigma_{\ddagger} h^2} \prod^{3} (1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT})^{-1}, \tag{147}$$

$$F_i = g_1 \frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{h^3} \cdot g_2 \frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I_2 kT}{\sigma_2 h^2} (1 - e^{-h\nu_2/kT})^{-1}. \tag{148}$$

Как будет показано ниже, комплекс имеет три, а молекула AB только одну колебательную степень свободы. Атом A, конечно, не имеет ни вращательной, ни колебательной составляющих суммы состояний. Подставляя значения $F_{\ddagger}$ и F_i в уравнение (141) и производя соответствующие сокращения, получаем:

$$k = \varkappa \frac{g_{\ddagger}}{g_1 g_2} \left(\frac{m_{\ddagger}}{m_1 m_2} \right)^{3/2} \frac{I_{\ddagger} \sigma_2}{I_2 \sigma_{\ddagger}} \cdot \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} (kT)^{1/2}} \cdot \frac{1 - e^{-h\nu_2/kT}}{\prod^{3} (1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT})} e^{-E_0/RT}. \tag{149}$$

Это выражение можно упростить, как было показано выше, если характер колебаний становится классическим, т. е. при достаточно высоких температурах, или же если ν велико, а температура не слишком высока.

Если бимолекулярная реакция имеет вид:

$$AB + CD \rightarrow \begin{matrix} A \cdots B \\ \vdots \quad \vdots \\ C \cdots D \end{matrix} \rightarrow AC + BD,$$

то результат оказывается несколько более сложным. Активированный комплекс следует рассматривать, как нелинейную молекулу, имеющую пять колебательных степеней свободы. Применяя индексы 1, 2 и $\ddagger$ соответственно для молекул AB, CD и активированного комплекса, получим следующие выражения для сумм состояний:

$$F_{\ddagger} = g_{\ddagger} \frac{(2\pi m_{\ddagger} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 (8\pi^3 A_{\ddagger} B_{\ddagger} C_{\ddagger})^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma_{\ddagger} h^3} \prod^{5} (1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT})^{-1}, \tag{150}$$

$$F_i = g_1 \frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I_1 kT}{\sigma_1 h^2} (1 - e^{-h\nu_1/kT})^{-1} \cdot g_2 \frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{h^3} \times$$
$$\times \frac{8\pi^2 I_2 kT}{\sigma_2 h^2} \cdot \left(1 - e^{-h\nu_2/kT}\right)^{-1} \tag{151}$$

Подставляя эти величины в уравнение (141), найдем соответствующее выражение для удельной скорости реакции.

Классическая и экспериментальная энергии активации. Уравнения теории абсолютных скоростей реакций содержат множитель $e^{-E_0/RT}$, в который входит энергия активации E_0, в то время как энергия активации, полученная непосредственно из поверхностей потенциальной энергии, описанных в гл. III, представляет собой так называемое „классическое" значение E_c (на моль). Интересно выяснить, какие следует ввести изменения в уравнения для удельной скорости, чтобы можно было применять множитель $e^{-E_c/RT}$.

Как было показано на стр. 106, $E_c = E_0 - N\sum\varepsilon_0$, где величина $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$ представляет собой нулевую энергию для каждого вида колебаний, рассчитанную на одну молекулу, а N — число Авогадро. Учитывая это соотношение между E_0 и E_c, произведение колебательных сумм состояний можно представить следующим образом:

$$\prod (1 - e^{h\nu/kT})^{-1} e^{-E_0/RT} = \prod \frac{e^{-h\nu/2kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})} e^{-E_c/RT} = \tag{152}$$

$$= \prod 2\left[\sinh \frac{1}{2}(h\nu/kT)\right]^{-1} e^{-E_c/RT}. \tag{153}$$

Поэтому в уравнениях для удельных скоростей допустимо заменять каждую колебательную сумму состояний выражением $2\left[\sinh\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right)\right]^{-1}$ и одновременно вместо E_0 писать E_c.

Экспериментальная энергия активации на моль $E_{\text{эксп.}}$ определяется из выражения:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_{\text{эксп.}}}{RT^2}. \tag{154}$$

Соотношение же между $E_{\text{эксп.}}$ и E_0 легко получить при помощи логарифмического дифференцирования теоретического выражения удельной скорости реакции. Разность между экспериментальной энергией активации и E_0, очевидно, зависит от членов, содержащих температуру в числителе и знаменателе уравнения скорости. Естественно, что в каждом случае этот вопрос должен рассматриваться отдельно. Например, для бимолекулярной реакции между AB и CD находим

$$E_{\text{эксп.}} = E_0 + N\left[\sum^{5} \frac{h\nu_{\ddagger}}{e^{h\nu_{\ddagger}/kT} - 1} - \sum^{2} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} - kT\right], \tag{155}$$

где N — число Авогадро, а $E_{\text{эксп.}}$ и E_0 относятся к молю каждого реагирующего вещества*.

* Введение N необходимо потому, что удельные скорости в уравнениях, которые были приведены выше, выражены через число молекул.

ТЕРМОДИНАМИКА СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ [6].

Свободная энергия активации. Если активированный комплекс считать за обычную молекулу, то константа равновесия $K^{\ddagger}$ между этим комплексом и реагирующими веществами может быть выражена через величину изменения стандартной свободной энергии ($\Delta F^{\ddagger}$) этого процесса при помощи хорошо известного термодинамического соотношения

$$-\Delta F^{\ddagger} = RT\ln K^{\ddagger}. \tag{156}$$

Величина $\Delta F^{\ddagger}$ представляет собой *стандартную** свободную энергию процесса активации, хотя обычно ее называют просто „свободной энергией активации". Сейчас нет необходимости уточнять, каким в действительности должно быть стандартное состояние; во всяком случае понятно, что выбор его должен согласоваться с теми единицами, в которых выражается удельная скорость реакции. Если значение $K^{\ddagger}$, определяемое уравнением (156), ввести в уравнение (142), то получается следующее выражение:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}, \tag{157}$$

в котором для упрощения опущен трансмиссионный коэфициент. Если теперь заменить $\Delta F^{\ddagger}$ эквивалентным выражением $\Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$, то

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}, \tag{158}$$

где $\Delta H^{\ddagger}$ и $\Delta S^{\ddagger}$ — стандартные изменения теплосодержания и энтропии, сопровождающие процесс активации (часто эти величины называют просто „теплотой активации" и „энтропией активации"). Как будет вскоре показано, первая из этих величин не отличается значительно от экспериментальной энергии активации реакции.

Уравнения (157) и (158) имеют первостепенное значение для понимания того, что именно изменение свободной энергии при активации, а не теплота активации определяет скорость химической реакции. Так как во многих газовых реакциях изменения энтропии невелики, то создается впечатление, что теплота или энергия активации определяет

* Значок ‡ при термодинамических величинах $\Delta F^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$ и т. п. всегда относится к изменению, сопровождающему процесс активации, когда *все вещества взяты в их стандартных состояниях.* Очевидно, отсутствие обычного в этих случаях надстрочного индекса нуль не должно вызвать недоразумения.

скорость реакции. Однако из уравнения (158) видно, что высокое значение $T\Delta S^\ddagger$ может компенсировать большую величину $\Delta H^\ddagger$, что, в частности, имеет место при денатурировании протеинов (см. стр. 424). Энергия активации этой реакции часто очень велика и может превышать 100 *ккал*, однако реакции протекают с значительной скоростью даже при обычных температурах потому, что процесс сопровождается большим увеличением энтропии. С другой стороны, конденсация пара вследствие значительного уменьшения энтропии является сравнительно медленным процессом, несмотря на то, что теплота активации мала или равна нулю. В первом случае свободная энергия активации сравнительно мала, несмотря на высокую теплоту активации, во втором случае она высока, хотя теплота активации мала.

Любой внешний фактор, снижающий свободную энергию активации, будет увеличивать скорость реакции. Так, наличие градиента потенциала способствует разряду ионов (стр. 548), а электрические поля, обусловленные наличием ионов или других заряженных частиц, оказывают аналогичное влияние на многие реакции в растворах (гл. VIII). Если через $\Delta F_i^\ddagger$ обозначить увеличение свободной энергии активации, обусловленное внутренними факторами, а через $\Delta F_e^\ddagger$ — увеличение свободной энергии, связанное с внешними факторами упомянутого выше типа, то уравнение для удельной скорости принимает следующий вид:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_i^\ddagger/RT} e^{-\Delta F_e^\ddagger/RT}. \qquad (159)$$

В соответствии с изложенным можно сказать, что катализатор представляет собой вещество, позволяющее гомогенной реакции протекать по пути, на котором требуется меньшая свободная энергия активации, чем в случае нормального пути [7] (см. также стр. 420).

Экспериментальная энергия активации. Для практических целей желательно написать уравнение (158) в форме, содержащей вместо $\Delta H^\ddagger$ экспериментальную энергию активации (стр. 196). Однако прежде чем произвести эту замену, необходимо выбрать единицы для выражения удельной скорости реакции, так как это определяет стандартное состояние.

Если в качестве единиц выбрать единицы давления (атмосферы), то уравнение (142) может быть представлено в следующей логарифмической форме:

$$\ln k_p = \ln\frac{k}{h} + \ln T + \ln K_p^\ddagger. \qquad (160)$$

Дифференцируя это уравнение по температуре, получим:

$$\frac{E_p}{RT^2} \equiv \frac{d\ln k_p}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K_p^\ddagger}{dT} = \qquad (161)$$

$$= \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}, \qquad (162)$$

откуда

$$E_p = RT + \Delta H^\ddagger, \qquad (163)$$

где E_p — экспериментальная энергия активации. В этих уравнениях величина $\Delta H^\ddagger$ не отнесена к выбранному стандартному состоянию; так как для идеальной системы $\Delta H^\ddagger$ не зависит от выбора стандартного состояния, то этой разницей можно пренебречь. Для выбранного стандартного состояния уравнение (158) принимает вид:

$$k_p = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S_p^\ddagger/R}, \qquad (164)$$

где для $\Delta H^\ddagger$ индекс p не нужен, как это было только что отмечено. Подставляя значение $\Delta H^\ddagger$ из уравнения (163) в уравнение (164), получим:

$$k_p = e\frac{kT}{h} e^{-E_p/RT} e^{\Delta S_p^\ddagger/R}. \qquad (165)$$

Если, как это обычно бывает, удельная скоорсть реакции k выражена в единицах концентрации, то соответствующее уравнение для экспериментальной энергии активации $E_{эксп.}$ выразится следующим образом *:

$$\frac{E_{эксп.}}{RT^2} = \frac{d\ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K_c^\ddagger}{dT}, \qquad (166)$$

откуда

$$E_{эксп.} = RT + \Delta E^\ddagger = \qquad (167)$$

$$= RT + \Delta H^\ddagger - p\Delta v^\ddagger. \qquad (168)$$

Здесь $\Delta E^\ddagger$ означает увеличение внутренней энергии в процессе активации, которое равно $\Delta H^\ddagger - p\Delta v^\ddagger$, где $\Delta v^\ddagger$ — соответствующее увеличение объема.

Так как стандартное состояние теперь соответствует концентрации, равной единице, то уравнение (158) принимает форму:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S_c^\ddagger/R}, \qquad (169)$$

причем указание на стандартное состояние для $\Delta H^\ddagger$ опущено, так как принимается, что система идеальна. Подставляя в это выражение

* Так как обычно применяются единицы концентрации, то индекс c не будет добавляться.

значение $\Delta H^{\ddagger}$ из уравнения (168), получим:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-(E_{\text{эксп.}} - RT + p\Delta v^{\ddagger})/RT} e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R}. \quad (170)$$

Для реакции, протекающей в газовой фазе, $p\Delta v^{\ddagger}$ можно принять равным $\Delta n^{\ddagger} RT$, где $\Delta n^{\ddagger}$ — увеличение числа молекул при образовании активированного комплекса из реагирующих веществ. Таким образом, уравнение (171) может быть переписано в виде:

$$k = e^{-(\Delta n^{\ddagger} - 1)} \frac{kT}{h} e^{\frac{-E_{\text{эксп.}}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_c^{\ddagger}}{R}}. \quad (171)$$

Так как величина $\Delta S_c^{\ddagger}$, отнесенная к концентрации, равной единице, как к стандартному состоянию, не вполне удобна для выражения изменения энтропии в газовых реакциях, то целесообразно для этого случая заменить ее величиной $\Delta S_p^{\ddagger}$. При помощи термодинамики можно показать, что для идеальной газовой системы:

$$\Delta S_c = \Delta S_p - \Delta n R \ln RT \quad (172)$$

и, следовательно, в этом частном случае

$$e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R} = e^{\Delta S_p^{\ddagger}/R} \cdot (RT)^{-\Delta n^{\ddagger}}, \quad (173)$$

так что уравнение (171) принимает вид:

$$k = e^{-(\Delta n^{\ddagger} - 1)} \frac{kT}{h} e^{\frac{-E_{\text{эксп.}}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_p^{\ddagger}}{R}} (RT)^{-\Delta n^{\ddagger}}. \quad (174)$$

Если в уравнение реакции входит x молекул реагирующих веществ, т. е. если реакция x-го порядка, и активированный комплекс образован из всех этих молекул, то $\Delta n^{\ddagger} = -x + 1$, и, следовательно, уравнение (173) может быть написано так:

$$k = e^{x} \frac{kT}{h} e^{\frac{-E_{\text{эксп.}}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_p^{\ddagger}}{R}} (RT)^{x-1}. \quad (175)$$

Тот же результат может быть получен непосредственно из уравнения (165), если учесть, что k (для единиц концентрации) равняется $k_p (RT)^{x-1}$ и, следовательно, $E_{\text{эксп.}}$ (для единиц концентрации) равняется $E_p + (x-1) RT$.

Для бимолекулярной газовой реакции $x = 2$ и $\Delta n^{\ddagger} = -1$, вследствие чего уравнения (171) и (175) принимают вид

$$k = e^{2} \frac{kT}{h} e^{-E_{\text{эксп.}}/RT} e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R}$$

и

$$k = e^{2} \frac{kT}{h} e^{-E_{\text{эксп.}}/RT} e^{\Delta S_p^{\ddagger}/R} RT. \quad (176)$$

Для мономолекулярной газовой реакции $x = 1$, а $\Delta n^{\ddagger} = 0$, и, следовательно,

$$k = e \frac{kT}{h} e^{-E_{\text{эксп.}}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}, \quad (177)$$

причем величина $\Delta S^{\ddagger}$ не зависит от выбора стандартного состояния. Как и следовало ожидать, одно и то же выражение применимо для k и k_p, так как удельная скорость реакции первого порядка не зависит от того, в каких единицах она выражена, и, следовательно, не зависит и от выбора стандартного состояния.

Для выражения скоростей *в растворах* всегда применяют концентрации. Поэтому имеет смысл рассматривать в качестве стандартного состояния только то, при котором концентрации (или активности) равны единице. При этом необходимо применять уравнение (170), и так как $\Delta v^{\ddagger}$ для реакций в растворах, очевидно, равно нулю, то

$$k_{\text{раств.}} = e \frac{kT}{h} e^{-E_{\text{эксп.}}/RT} e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R}. \quad (178)$$

Это уравнение справедливо для всех реакций, протекающих в идеальных жидких системах.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Активированное состояние. В последовательных реакциях (см. стр. 106) измеряемая скорость определяется скоростью перехода активированного комплекса через самый высокий энергетический барьер, например C на рис. 19, стр. 107. Если предположить наличие равновесия между различными промежуточными веществами, то с точки зрения теории абсолютных скоростей реакций достаточно рассмотреть только равновесие между начальным состоянием и тем активированным состоянием, которое определяет скорость, т. е. состоянием, находящимся на вершине самого высокого энергетического барьера. Всеми остальными промежуточными стадиями и их активированными состояниями можно пренебречь. Таким образом, уравнения (141) и (142) применимы к последовательным реакциям, если учесть, что $F^{\ddagger}$ в уравнении (141) относится к активированному комплексу, определяющему скорость реакции и обычно называемому „активированным состоянием реакции“, а E_0 — разность энергий нулевых уровней этого активированного комплекса и реагирующих веществ. Величина E_0 становится эквивалентной E на рис. 19, если принять во внимание

разность нулевых энергий. Подобным же образом в уравнении (142) $K^{\ddagger}$ относится к равновесию между активированным состоянием реакции и начальным состоянием*.

Отсюда, в частности, следует, что, изучая кинетику суммарного процесса, можно определить формулу того активированного комплекса, который определяет скорость всей реакции. Если скорость реакций между А и В определяется произведением $c_A^x \cdot c_B^y$, то активированный комплекс должен иметь формулу $A_x B_y$. Этот результат непосредственно следует из уравнения (142). Иногда оказывается, что наблюдаемый порядок реакции значительно меньше требуемого стехиометрическим уравнением. Особенно часто такое явление наблюдается для сложных реакций, которые, несомненно, протекают в несколько стадий. Это означает, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвует небольшое число молекул и соответствующий активированный комплекс должен быть относительно простым. Примером такого типа реакций может служить взаимодействие между перекисью водорода и иодистоводородной кислотой:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- = 2H_2O + I_2.$$

Изучение кинетики этой реакции показывает, что скорость прямо пропорциональна произведению концентраций перекиси водорода и ионов иода. Очевидно, активированный комплекс имеет формулу $H_2O_2I^-$. Если одно из реагирующих веществ не оказывает влияния на кинетику реакции, как, например, иод при иодировании ацетона, то это вещество не принимает участия в образовании активированного комплекса, определяющего скорость реакции. Оно принимает участие в одной или в большем числе быстрых стадий, которые не влияют на измеряемую скорость реакции.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV

1. Для более детального ознакомления см. R. H. Fowler, „Statistical Mechanics", Cambridge University Press, 1936; R. C. Tolman, „The Principles of Statistical Mechanics", Oxford University Press, 1938; R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, „Statistical Thermodynamics", Cambridge University Press, 1939; J. E. Mayer, M. G. Mayer, „Statistical Mechanics", Wiley, 1940; Л. Д. Ландау и Е. Лифшиц, „Статистическая физика", ГИЗ, 1940; М. А. Леонтович, „Статистическая физика"; К. Ф. Герцфельд, „Кинетическая теория материи", ОНТИ, 1935.

* При вычислении за активированное состояние может быть принят любой максимум на рис. 19. Если выбранный максимум не является самым высоким, то необходимо ввести дополнительный трансмиссионный коэфициент, который должен быть равным $e^{-\Delta F/RT}$, где ΔF — разность свободных энергий на самом высоком максимуме и на выбранном.

2. См. ссылку 1, а также W. H. Rodebush, Chem. Rev. **9**, 319 (1939); R. H. Fowler, T. E. Sterne, Rev. Mod. Phys. **4**, 635 (1932); S. Glasstone, Ann. Rep. Chem. Soc. **32**, 66 (1935); L. S. Kassel, Chem. Rev. **18**, 277, (1936).
3. H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 107 (1935); Chem. Rev. **17**, 65 (1935); Trans. Faraday Soc. **34**, 41 (1938).
О более ранних применениях статистических методов к изучению скоростей реакций см. ссылки 16—21 к гл. I.
4. E. P. Wigner, Z. physik. Chem. **B**,**19**, 1903 (1932); ср. C. Eckart, Phys. Rev. **35**, 1303 (1930); R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. **139 A**, 446 (1933).
5. Eyring — ссылка 3; J. O. Hirschfelder, H. Eyring, B. Topley, J. Chem. Phys. **4**, 170 (1936); A. Wheeler, B. Topley, H. Eyring, ibid. **4**, 178 (1936).
6. W. F. K. Wynne-Jones, H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 492 (1935); см. также M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31**, 875 (1935); **32**, 1333 (1936); **33**, 448 (1937); E. A. Guggenheim, ibid. **33**, 607 (1937).
7. Ср. A. E. Stearn, H. P. Jonston, C. R. Clark, J. Chem. Phys. **7**, 970 (1939).

Глава V

ГОМОГЕННЫЕ ГАЗОВЫЕ РЕАКЦИИ

Введение. В предыдущих главах было показано, что удельная скорость химической реакции может быть выражена через некоторые фундаментальные постоянные, характеризующие молекулу, — моменты инерции, частоты нормальных колебаний начального и активированного состояний и др., а также энергию активации процесса. В принципе все эти величины могут быть получены непосредственно из спектроскопических данных и из поверхности потенциальной энергии реагирующей системы, причем поверхность в свою очередь также определяется из спектроскопических данных. Поэтому если имеются в распоряжении необходимые спектроскопические данные, то в принципе можно вычислить удельную скорость реакции. Этот метод был изложен в предыдущих главах настоящей книги. Однако следует отметить, что имеется сравнительно мало случаев, в которых его можно применить, не обращаясь к каким-либо экспериментальным данным, основанным на действительных измерениях скоростей реакций.

Удельная скорость реакции может быть выражена в виде общего уравнения $k = Ae^{-E/RT}$. Как было сказано в гл. I, проблема расчета скорости реакции распадается на две части: первая — вычисление E и вторая — вычисление A. Согласно статистическим методам, изложенным в гл. IV, величину A можно выразить через моменты инерции и частоты колебаний активированного комплекса, которые, подобно энергии активации E, могут быть получены из анализа поверхности потенциальной энергии. Однако величины A и E в принципе можно получить вполне независимыми способами. Отсюда следует, что общая проблема определения скорости реакции состоит из двух самостоятельных задач, и если даже невозможно их одновременное решение, позволяющее вычислить абсолютную величину удельной скорости, то все же представляет интерес решить хотя бы одну из них.

В самом деле, в некоторых случаях, как, например, для реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2,$$

та часть вычислений, которая основана на методах статистической механики и которая определяет множитель A в уравнении для скорости,

может быть выполнена полностью, но энергия активации должна быть определена из экспериментальных данных о температурном коэфициенте скорости реакции. В других случаях, наоборот, энергия активации может быть вычислена из потенциальной поверхности, в то время как трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ будет оставаться неопределенным. В этих случаях некоторое представление о его величине можно получить из сравнения экспериментальной скорости реакции с вычисленной в предположении, что $\varkappa$ равняется единице.

РЕАКЦИИ МЕЖДУ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ ВОДОРОДА [1]

Уравнения для скорости реакции. Наиболее полное применение метода вычисления абсолютных скоростей реакций было сделано для реакций орто-пара-превращения, в которых принимают участие атом и молекула водорода или дейтерия. Возможны десять таких реакций, а именно:

1) $H + o\text{-}H_2 = n\text{-}H_2 + H$ и обратная,
2) $D + n\text{-}H_2 = o\text{-}D_2 + D$ и обратная,
3) $H + DH = HD + H$,
4) $D + HD = DH + D$,
5) $H + HD = H_2 + D$,
6) $D + H_2 = HD + H$,
7) $D + DH = D_2 + H$,
8) $H + D_2 = HD + D$.

Эти реакции можно представить общим уравнением:

$$A + BC = A \ldots B \ldots C \rightarrow AB + C.$$

Пренебрегая туннельным эффектом (стр. 193), мы можем, согласно уравнению (149) (стр. 195), константу скорости выразить следующим образом:

$$k = \varkappa i_n \frac{g_{ABC}}{g_A g_{BC}} \left[\frac{M}{m_A (m_B + m_C)}\right]^{3/2} \frac{I_{ABC}}{I_{BC}} \cdot \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{ABC}} \times$$
$$\times \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} (kT)^{1/2}} \cdot \frac{1 - e^{-h\nu_{BC}/kT}}{\prod^{3} (1 - e^{-h\nu_{ABC}/kT})} e^{-E_0/RT}. \qquad (1)$$

Здесь $M = m_A + m_B + m_C$, где m_A, m_B и m_C представляют собой соответственно массы атомов A, B и C. Индексы BC и ABC, поставленные при моментах инерции I, при числе электронных состояний g, числах симметрии σ и частотах колебаний ν, относятся соответственно к молекуле BC и к активированному комплексу A — B — C.

Следует отметить, что в уравнение (1) входит фактор i_n, который отсутствует в уравнении (149) гл. IV. Если бы в результате реакции не происходило изменения в соотношении между числами орто- и пара-молекул, эта величина равнялась бы единице. Но так как в некоторых рассматриваемых реакциях такие изменения происходят, то это обстоятельство необходимо соответствующим образом учесть. Вследствие

того, что в равновесии концентрации o-H_2 и n-H_2 относятся как 3:1, скорость реакции $H + H_2(n) = H_2(o) + H$ должна быть в три раза больше обратной $H + H_2(o) = H_2(n) + H$. Если бы отношение количеств орто- и пара-молекул не изменялось, т. е. если бы в уравнении (1) коэфициент i_n был равен единице, то сумма скоростей этих двух процессов равнялась бы результирующей скорости реакции. Отсюда следует, что при пара-орто-превращениях водорода коэфициент i_n равен $^3/_4$, а при обратном превращении i_n равен $^1/_4$.

Равновесное отношение орто- и пара-концентраций дейтерия равно 2. Поэтому при пара-орто-превращении i_n будет равно $^2/_3$, а при обратной реакции — $^1/_3$.

В общем случае i_n равняется отношению статистического веса, обусловленного ядерным спином (см. стр. 174) вещества, образующегося при реакции, к сумме статистических весов реагирующего и образующегося веществ. Из приведенных выше реакций шесть не сопровождаются орто-пара-превращением, и для них фактор i_n равен единице.

Частота ν_{BC} представляет собой частоту колебаний двухатомной молекулы BC. Одна из трех частот ν_{ABC} колебаний активированного комплекса представляет собой действительную частоту валентных колебаний ν_s, а две другие — вырожденные деформационные частоты ν_φ (стр. 125). Колебательная часть суммы состояний уравнения (1) может быть поэтому записана так:

$$\frac{1-e^{-h\nu_{BC}/kT}}{\prod^{3}(1-e^{-h\nu_{ABC}/kT})} = \frac{1-e^{-h\nu_{BC}/kT}}{(1-e^{-h\nu_s/kT})(1-e^{-h\nu_\varphi/kT})^2}. \qquad (2)$$

Если энергию активации E_0 в уравнении (1) заменить на классическую энергию активации E_c, то, пользуясь методом, описанным на стр. 196, уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$k = \varkappa i_n \frac{g_{ABC}}{g_A\, g_{BC}} \left[\frac{M}{m_A(m_B+m_C)}\right]^{3/2} \frac{I_{ABC}}{I_{BC}} \cdot \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{ABC}} \cdot \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2}(kT)^{1/2}} \times$$

$$\times \frac{1}{4}\, \frac{\sinh\frac{1}{2}(h\nu_{BC}/kT)\, e^{-E_c/RT}}{\sinh\frac{1}{2}(h\nu_s/kT)\left[\sinh\frac{1}{2}(h\nu_\varphi/kT)\right]^2}. \qquad (3)$$

Момент инерции активированного комплекса I_{ABC} равен

$$I_{ABC} = \frac{1}{M}\left[m_A(m_B+m_C)\, r_{AB}^2 + 2m_A m_B r_{AB} r_{BC} + m_C(m_A+m_B)\, r_{BC}^2\right], \qquad (4)$$

где r_{AB} и r_{BC} означают расстояния между A и B и между B и C в активированном комплексе. Момент инерции молекулы BC равен

$$I_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}(r_0)_{BC}^2, \qquad (5)$$

где $(r_0)_{BC}$ — равновесное междуатомное расстояние в молекуле BC.

В уравнениях (3), (4) и (5) m_A, m_B и m_C означают истинные массы атома, и, таким образом, полученная удельная скорость выражена в *см*^{3}. молекула$^{-1}$. сек.$^{-1}$. Для перехода к более употребительным единицам *см*^{3}. моль$^{-1}$. сек.$^{-1}$ это значение k следует помножить на число Авогадро.

Энергия активации. В исследуемых реакциях величины m_A, m_B и m_C представляют собой либо массу атома водорода m_H, либо массу атома дейтерия m_D, которые соответственно равны $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ и $3{,}34 \cdot 10^{-24}$ *г*. Равновесное междуатомное расстояние для каждой из молекул H_2, HD и D_2 равно 0,74Å. Частоты нормальных колебаний двухатомных молекул известны из спектроскопических измерений и равны 4415,6 *см*$^{-1}$ для H_2, 3825,0 *см*$^{-1}$ для HD и 3124,1 *см*$^{-1}$ для D_2. Размеры активированного комплекса определялись из потенциальной поверхности, построенной в предположении, что активированный комплекс имеет линейную конфигурацию и кулоновская энергия составляет 20% от полной энергии связи. При этом было найдено, что $r_{AB} = 1{,}354$Å и $r_{BC} = 0{,}753$ Å*. Отсюда при помощи уравнения (4) легко вычислить момент инерции I_{ABC} для любой изотопной реакции. Частоты колебаний активированных комплексов также можно получить из поверхности потенциальной энергии. Силовые константы f_{11}, f_{22}, f_{12} и f_φ (стр. 125) одинаковы для всех изотопных молекул, и, если они найдены, то искомые частоты определяются из уравнений теории малых колебаний (стр. 121), в которые следует подставить соответствующие значения масс атомов.

Значение E_c, полученное из упомянутой выше поверхности потенциальной энергии, равно 7,63 *ккал* и не зависит от вида участвующих в реакции изотопов, так как поверхность потенциальной энергии почти одинакова во всех случаях. Энергию активации E_0 теперь можно вычислить из уравнения (стр. 106)

$$E_0 = E_c + N\left(\sum \frac{1}{2} h\nu_\ddagger - \sum \frac{1}{2} h\nu_i\right),$$

где $\nu_\ddagger$ означает частоты колебаний в активированном состоянии, из которых исключается одна, имеющая мнимую величину, а ν_i — частоты колебаний в начальном состоянии. Полученные таким образом результаты приведены в табл. 6. Следует отметить, что при вычислении нулевой энергии $\sum \frac{1}{2} h\nu_\ddagger$ для активированного состояния слагаемое, соответствующее двукратно вырожденной деформационной частоте ν_φ, следует взять дважды. В таблице приведены также значения моментов инерции активированных комплексов.

* Так как для всех рассматриваемых реакций конфигурация активированного комплекса одна и та же, то поверхность потенциальной энергии для всех них будет одинаковой. Следовательно, потенциальная энергия в состоянии равновесия и размеры активированного комплекса также не будут зависеть от вида участвующего в реакции изотопа.

Таблица 6

Энергия активации реакций между молекулами и атомами водорода и дейтерия

Реакция	I_{ABC}, $г \cdot см^2 \cdot 10^{40}$	$\frac{1}{2} Nh\nu_ф$, ккал	$\frac{1}{2} Nh\nu_s$, ккал	Нулевая энергия, ккал		E_0, ккал
				активированное состояние	начальное состояние	
1) $H+H_2$	3,79	0,95	5,18	7,08	6,21	8,50
2) $D+D_2$	7,58	0,67	3,66	5,00	4,39	8,24
3) $H+DH$	4,69	0,86	4,57	6,29	5,38	8,54
4) $D+HD$	7,50	0,86	4,38	6,10	5,38	8,35
5) $H+HD$	4,92	0,88	4,40	6,16	5,38	8,41
6) $D+H_2$	5,45	0,93	5,17	7,03	6,21	8,45
7) $D+DH$	5,77	0,76	4,56	6,08	5,38	8,33
8) $H+D_2$	4,92	0,70	3,67	5,07	4,39	8,31

Для энергии активации реакции орто-пара-превращения водорода получается значение 8,5 *ккал*, которое находится в превосходном согласии с результатами измерений скорости этой реакции как при высокой, так и при низкой температуре [2].

Для того чтобы по имеющимся данным при помощи уравнения (3) вычислить теперь удельную скорость реакции, необходимо рассмотреть коэфициенты $\varkappa$, g и σ. Электронный статистический вес для атомного водорода g_A равен 2 (стр. 175), а для молекулярного водорода g_{BC} равен 1. Поэтому естественно предположить, что электронный статистический вес для активированного комплекса g_{ABC} равен 2, так что электронный фактор $g_{ABC}/g_A g_{BC}$ равняется единице. Если исходной молекулой BC является молекула водорода H_2 или дейтерия D_2, то число симметрии σ_{BC} равняется 2. Если же исходной молекулой является HD, то σ_{BC} равняется 1.

Из рис. 27 можно видеть, что вследствие наличия углубления на вершине барьера потенциальной энергии активированный комплекс реакции

$$H+H_2=H_2+H$$

несимметричен, и поэтому число симметрии σ_{ABC} во всех рассматриваемых случаях должно равняться единице.

Трансмиссионные коэфициенты. Если поверхность потенциальной энергии для реакций между атомом и молекулой водорода, полученная при помощи полуэмпирического метода, является правильной, то для симметричных реакций

$$H+H_2=H_2+H,$$
$$D+D_2=D_2+D,$$
$$H+DH=HD+H$$

и

$$D+HD=DH+D$$

трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ должен быть равен $\frac{1}{2}$. Это следует из полной симметрии того углубления на вершине барьера потенциальной энергии, которое представляет метастабильную молекулу ABC. Два барьера, отделяющие эту впадину от двух долин, представляющих собой начальное и конечное состояния, находятся, таким образом, на одинаковом уровне. Материальная точка, двигающаяся внутри впадины, как показано на рис. 28, будет иметь одинаковую вероятность прохождения через каждый из перевалов. Поэтому ясно, что только половина активированных комплексов, поступающих из долины, которая представляет начальные реагирующие вещества, будет попадать в долину, соответствующую образующимся веществам. Следовательно, трансмиссионный коэфициент будет равен половине, как и указано выше.

Для несимметричных реакций края впадины на вершине барьера потенциальной энергии не будут находиться на одинаковом уровне. Поэтому вероятность перехода системы в одну или другую долину не будет одинаковой, и трансмиссионный коэфициент будет отличен от половины. Для оценки этого коэфициента предполагается, что когда система находится в углублении на вершине барьера, ее шансы на разложение двумя разными путями, т. е. на выход из впадины через один или другой перевал, не зависят от направления, по которому система попала в углубление. Это предположение равносильно утверждению, что $\varkappa_f+\varkappa_r=1$, где трансмиссионные коэфициенты $\varkappa_f$ и $\varkappa_r$ относятся соответственно к прямой и обратной реакциям*. Если через G_f и G_r обозначить удельные скорости прямой и обратной реакций без учета трансмиссионных коэфициентов, то можно написать

$$k_f=\varkappa_f G_f \quad и \quad k_r=\varkappa_r G_r, \tag{6}$$

где k_f и k_r — истинные удельные скорости. Так как константа равновесия K реакции равна отношению удельных скоростей прямой и обратной реакций, то

$$K=\frac{k_f}{k_r}=\frac{\varkappa_f G_f}{\varkappa_r G_r}; \tag{7}$$

и так как $\varkappa_f+\varkappa_r=1$, то

$$\varkappa_f=\frac{G_r K}{G_f+G_r K} \quad и \quad \varkappa_r=\frac{G_f K}{G_f+G_r K}. \tag{8}$$

Для оценки трансмиссионных коэфициентов необходимо знать константу равновесия для данной реакции. Она легко получается из уравнения (3). Например, для реакции (5)

$$H+HD=H_2+D$$

* Если бы на вершине энергетического барьера не было углубления и, таким образом, на седловине имелось бы только одно активированное состояние как для прямой, так и для обратной реакции, то $\varkappa_f$ и $\varkappa_r$ были бы равны друг другу и, вероятно, близки к единице.

константа равновесия может быть получена при помощи сумм состояний начальных и конечных веществ (стр. 183):

$$K=\frac{F_{H_2}\cdot F_D}{F_H\cdot F_{HD}}\cdot e^{-\Delta\varepsilon_0/kT}, \qquad (9)$$

где множители F не содержат нулевых энергий. Выражая суммы состояний обычным образом и включая нулевые энергии в колебательные суммы состояний (ср. стр. 185), находим,

$$K_{H+HD}=\frac{\sigma_{HD}}{\sigma_{H_2}}\cdot\frac{2m_D}{m_H+m_D}\cdot\frac{\sinh\frac{1}{2}(h\nu_{HD}/kT)}{\sinh\frac{1}{2}(h\nu_{H_2}/kT)}. \qquad (10)$$

Из этого уравнения легко определить K при любой температуре. При помощи уравнений (3) и (8) теперь можно вычислить трансмиссионный коэфициент для реакций (5) и (6), т. е. $\varkappa_5$ и $\varkappa_6$. Аналогичным способом можно получить значения $\varkappa_7$ и $\varkappa_8$, причем $\varkappa_8=1-\varkappa_7$. Некоторые результаты, полученные для $\varkappa_5$ и $\varkappa_7$, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Трансмиссионные коэфициенты для реакций между атомами и молекулами водорода и дейтерия

Температура	300° K	600° K	900° K	1000° K
$\varkappa_5$	0,192	0,332	0,383	0,396
$\varkappa_7$	0,819	0,673	0,621	0,621

В табл. 8 приведены значения скоростей для восьми обменных реакций при различных температурах, вычисленные при помощи полученных выше данных. Для удобства сравнения с другими реакциями приведенные значения для реакций (1) и (2) представляют собой сумму скоростей прямой и обратной реакций орто-пара-превращения.

Обсуждение полученных результатов. Из табл. 8 видно, что по крайней мере в тех случаях, для которых имеются экспериментальные данные, вычисленные значения скоростей реакций вполне удовлетворительно согласуются с наблюденными. Однако весьма важно выяснить, в какой мере это соответствие не является случайным.

Таблица 8

Скорости реакций (см³. моль⁻¹. сек.⁻¹)

Реакция		300°K $k\cdot10^{-7}$	600° K $k\cdot10^{-10}$	1000° K $k\cdot10^{-12}$
1. $H+H_2=H_2+H$	Вычислено Наблюдено[3,4]	7,3 9,0	7,3 —	1,5 2,2
2. $D+D_2=D_2+D$	Вычислено Наблюдено[4]	3,0 —	3,5 —	0,76 1,2
3. $H+DH=HD+H$	Вычислено Наблюдено[4]	2,2 —	2,6 —	0,52 0,68
4. $D+HD=DH+D$	Вычислено Наблюдено[4]	2,4 —	2,4 —	0,44 1,0
5. $H+HD=H_2+D$	Вычислено Наблюдено[4]	1,1 —	1,8 —	0,45 0,95
6. $D+H_2=DH+H$	Вычислено Наблюдено[4]	7,1 —	6,2 —	1,2 2,5
7. $D+DH=D_2+H$	Вычислено Наблюдено[4]	3,0 —	2,5 —	0,50 0,79
8. $H+D_2=HD+D$	Вычислено Наблюдено[4]	1,5 —	2,6 —	0,74 1,2

Как уже отмечалось, энергия активации, вычисленная из поверхности потенциальной энергии, очень близка к истинному значению. Однако необходимо помнить, что эти вычисления основываются на предположении, что кулоновская энергия составляет 20% от полной энергии связи. Конечно, различные предположения о доле кулоновской энергии будут несколько изменять результат, но так как принятое значение в 20% является довольно правдоподобным, то вообще можно считать, что в принципе, при разумных предположениях, можно вычислить энергию активации, находящуюся в хорошем согласии с экспериментальным значением.

Как уже отмечалось выше, при несимметричных реакциях края впадины на вершине энергетического барьера, отделяющие ее от двух долин, имеют различную высоту, т. е. соответствуют различной энергии. При вышеприведенных расчетах предполагалось, что энергия активации определяется тем барьером, который в процессе реакции преодолевается первым. Было сделано предположение [5], что при подобных расчетах следует пользоваться высшим энергетическим барьером, так как для того, чтобы система прореагировала, она во всяком случае должна перейти через оба барьера, и тогда трансмиссионный коэфициент можно принять равным единице. Однако разница, обуслов-

ленная этой поправкой, очень мала, не больше 0,25 *ккал* (см. табл. 6), и компенсируется отклонением трансмиссионного коэфициента от единицы.

Энергии активации ряда реакций между атомами и молекулами водорода и дейтерия, очевидно, не могут различаться очень сильно, и поэтому изменения удельной скорости обусловливаются главным образом изменением статистического фактора, т. е. фактора частоты. Как указывалось выше, на основе теории столкновений также можно получить почти столь же хорошее совпадение между теоретическими и экспериментальными значениями относительных скоростей тех восьми реакций, которые приведены в табл. 8. При таком расчете частота столкновений пропорциональна величине $[M/m_A(m_B+m_C)]$, где M, m_A, m_B и m_C имеют те же значения, что и уравнение (2), причем для реакций с участием H_2 или D_2 необходимо ввести множитель 2, так как столкновения с любым из двух атомов симметричной молекулы приводят к одинаковым результатам [6]. Этот метод равноценен пренебрежению в уравнении (3) множителями, в которые входят колебательные частоты, и предположению, что отношение моментов инерции I_{ABC}/I_{BC} равняется $m_A(m_B+m_C)/M$. В частном случае рассматриваемых реакций, благодаря особенностям участвующих в них веществ, эти приближения действительно можно сделать без большой погрешности. Но это, конечно, не обесценивает изложенный в гл. IV метод вычисления абсолютных скоростей реакций. Если бы можно было показать, что *в каждом случае* теория столкновений приводит к таким же или лучшим результатам, чем статистический метод, то последний можно было бы считать ненужным, но и тогда его нельзя было бы полагать неправильным. Однако, как будет показано ниже, излагаемая здесь теория скоростей реакций с успехом применима там, где теория столкновений оказывается совершенно не в состоянии правильно интерпретировать экспериментальные данные о скоростях реакций.

Таким образом, приведенная выше критика ни в коем случае не обесценивает теорию абсолютных скоростей реакций.

РЕАКЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА [7]

Реакция обмена. Если нагревать пара-водород или орто-дейтерий приблизительно до 600° C, то сравнительно быстро устанавливается равновесие между орто- и пара-формами. Суммарные уравнения этих реакций имеют вид

$$H_2 + H_2 = H_2 + H_2$$

и

$$D_2 + D_2 = D_2 + D_2.$$

Подобно этому, если нагревать смесь молекулярного водорода и дейтерия, то вскоре устанавливается равновесная концентрация дейтеро-

водорода (HD), причем протекающая реакция аналогична приведенным выше

$$H_2 + D_2 = HD + HD.$$

То обстоятельство, что кажущийся порядок каждой из этих реакций оказался близким к 1,5, показывает, что эти процессы не являются бимолекулярными, так как в этом случае реакция была бы второго порядка. Повидимому, здесь быстро устанавливается равновесие между молекулами и атомами водорода (или дейтерия):

$$H_2 \rightleftarrows 2H \quad \text{или} \quad D_2 \rightleftarrows 2D,$$

причем одновременно происходят реакции вида:

$$H + H_2 = H_2 + H,$$

которые рассматривались выше. Энергия активации этой стадии известна и составляет около 7 *ккал*. Но так как образование 1 грамм-атома водородных атомов из молекулярного водорода требует около 52 *ккал*, т. е. половины теплоты диссоциации на моль водорода, то фактически энергия активации для трех рассмотренных выше реакций составляет 52 + 7 *ккал*, т. е. приближенно 59 *ккал* (см. рис. 54).

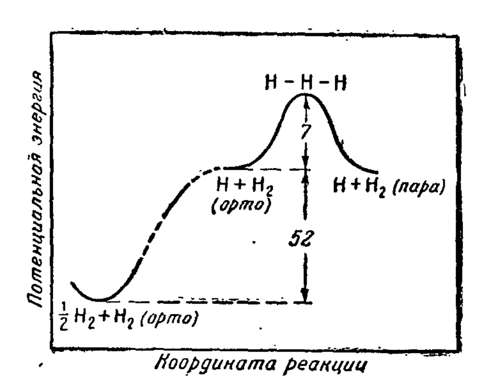


Рис. 54. Эффективная энергия активации для орто-пара-превращения молекулярного водорода или дейтерия.

Если это рассуждение правильно, то энергия активации для реакции непосредственно между двумя молекулами водорода (или дейтерия) должна быть значительно больше этого значения. Расчет для этой реакции был произведен полуэмпирическим методом, причем система рассматривалась как четырехэлектронная. В предположении, что кулоновская энергия составляет 10% от полной энергии связи, энергия активации была найдена приближенно равной 90 *ккал*, что соответствует ожиданиям.

СОЕДИНЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА [8]

Реакции при отсутствии третьего тела. Для удельной скорости реакции между атомами A и B

$$A + B \rightarrow A \ldots B \rightarrow AB$$

теория абсолютных скоростей реакций дает

$$k_2 = \varkappa i_n \frac{g^{\ddagger}_{AB}}{g_A\ g_B} \frac{\dfrac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3}}{\left[\dfrac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}\right]\left[\dfrac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}\right]} \times$$

$$\times \frac{\sum\limits_{J=0}^{\infty}(2J+1)\,e^{-\varepsilon^*_J/kT}}{\sigma^{\ddagger}_{AB}} \cdot \frac{kT}{h}, \qquad (11)$$

где g означает статистический вес электронного, а i_n — ядерного спина и $\sigma^{\ddagger}_{AB}$ — число симметрии активированного комплекса. Так как A и B представляют собой атомы, то их числа симметрии равны единице. В общую сумму состояний активированного комплекса входят только поступательная и вращательная суммы состояний, так как единственная колебательная степень свободы, которой вообще обладает двухатомная молекула, в данном случае заменяется поступательным движением вдоль координаты разложения. Если за начало отсчета энергии принять энергию разъединенных атомов, то вращательная часть суммы состояний будет равна $\Sigma(2J+1)e^{-\varepsilon^*_J/kT}$, где, как видно из рис. 37 (стр. 134), $\varepsilon^*_J = \varepsilon_J - (D - \varepsilon_v)$. Как было показано в гл. III, вращательная энергия активированного комплекса

$$\varepsilon_J = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I_{\ddagger}},$$

где $I_{\ddagger}$ — момент инерции в активированном состоянии — можно принять равным μr^2_J, причем междуатомное расстояние r_J в комплексе определяется описанным выше способом (стр. 132). Значение энергии диссоциации D известно, а ε_v можно вычислить по уравнению Морзе для устойчивой молекулы AB. Следует заметить, что поскольку за начало отсчета принята энергия разъединенных атомов, то в уравнение (11) не входит множитель вида $e^{-E_0/RT}$.

Для реакции $H + H = H_2$ фактор ядерного спина i равняется единице, так как для этой системы всегда будет предполагаться равновесие между орто- и пара-формами. Электронный статистический вес g_{AB} для активированного состояния, которое в действительности представляет собой молекулу H_2 в неустойчивом состоянии, можно принять таким же, как и в случае молекулярного водорода, т. е. равным единице, в то время как g_A и g_B для атомов водорода равны 2. Так как активированный комплекс представляет собой симметричную молекулу, то число симметрии $\sigma^{\ddagger}_{AB}$ будет равно 2.

Подставляя все численные значения в уравнение (11) и умножая на число Авогадро, получим

$$k_2 = \varkappa \cdot 2{,}78 \cdot 10^{14}\ см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек.^{-1}. \qquad (12)$$

К сожалению, нет прямых методов вычисления трансмиссионного коэфициента $\varkappa$, и потому приходится его оценивать косвенным путем. Когда два атома водорода соединяются в молекулу, то для того, чтобы она стала устойчивой, выделяющаяся теплота реакции (более 100 *ккал*) должна рассеяться. До тех пор пока энергия сосредоточена на колебательной степени свободы, можно быть уверенным, что в процессе колебания молекула снова диссоциирует на атомы. Отсюда следует, что значение $\varkappa$ зависит от отношения периода колебаний к промежутку времени, в течение которого молекула может потерять часть своей избыточной энергии. Для двухатомного осциллятора, имеющего дипольный момент обычной величины (порядка 10^{-18} CGSE), продолжительность жизни возбужденного состояния равняется 10^{-2}—10^{-3} сек. Для такого вещества, как водород, который не имеет дипольного момента, а обладает только квадрупольным моментом, средняя продолжительность жизни вибрационно возбужденной молекулы имеет порядок величины 1 сек. Так как частота колебаний составляет около 10^{14} сек.$^{-1}$, то, очевидно, возбужденная молекула водорода будет излучать избыточную энергию в среднем один раз в течение 10^{14} колебаний. Таким образом, вероятность того, что молекула, образованная из двух атомов водорода, не будет диссоциировать, равна 10^{-14}, и, следовательно, трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ будет иметь величину этого порядка.

Если в уравнении (12) $\varkappa$ положить равным 10^{-14}, то удельная скорость соединения водородных атомов будет равна 3 $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек.^{-1}$. Хотя экспериментально эта величина не измерялась, но известно, что на поверхности стекла [9] удельная скорость составляет около $10^8 см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$. Такая разница в скоростях гомогенной и гетерогенной реакций не представляется невозможной.

Вследствие сравнительно продолжительной жизни возбужденного осциллятора реакции между двумя атомами в отсутствии третьего тела, повидимому, встречаются гораздо реже, чем это одно время предполагалось. Возбужденная молекула может стать устойчивой, если она отдаст свою избыточную энергию при столкновении с другой молеку-

лой или атомом. По этой причине можно считать, что рекомбинация атомов происходит почти исключительно при тройных столкновениях. Некоторые стороны этого вопроса были рассмотрены в гл. III. Ниже мы еще вернемся к реакции между тремя атомами водорода.

Рекомбинация двух свободных радикалов на первый взгляд может показаться аналогичной реакции между двумя атомами. Однако между ними имеется разница, которая заключается в следующем. Если хотя бы один из свободных радикалов имеет сравнительно сложную структуру *, то при их соединении образующаяся молекула имеет много колебательных степеней свободы, и потому перераспределение энергии между ними происходит в течение сравнительно короткого промежутка времени. Прежде чем энергия снова сосредоточится на той связи, разрыв которой приводит к образованию первоначальных радикалов, энергия уже может быть удалена путем столкновения с другими молекулами.

Диссоциация молекулярного водорода [10]. Реакция диссоциации

$$AB \rightarrow A \dots B \rightarrow A + B$$

имеет то же активированное состояние, что и обратная реакция, рассмотренная выше. Если снова за начало отсчета энергии принять энергию разъединенных атомов, то сумма состояний активированного комплекса будет равна числителю в уравнении (11), и, следовательно, удельную скорость реакции можно выразить следующим образом:

$$k_1 = \varkappa\, i_n \frac{g^{\ddagger}_{AB}}{g_{AB}} \cdot \frac{\frac{[2\pi(m_A+m_B)kT]^{3/2}}{h^3}}{\frac{[2\pi(m_A+m_B)kT]^{3/2}}{h^3}} \cdot \frac{\sigma_{AB}}{\sigma^{\ddagger}_{AB}} \cdot \frac{\sum\limits_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\varepsilon^*_J/kT}}{\frac{8\pi^2 I_{AB} kT}{h^2}} \times$$

$$\times \frac{1}{\left(1-e^{-h\nu_{AB}/kT}\right)^{-1}} \cdot \frac{1}{e^{D/RT}} \frac{kT}{h}. \qquad (13)$$

Следует обратить внимание на множитель $e^{D/RT}$, стоящий в знаменателе. Он появляется вследствие того, что энергия в начальном состоянии (молекула водорода) по отношению к выбранному началу отсчета равняется — D *ккал/моль*, и, следовательно, множитель $e^{-E/RT}$, входящий в сумму состояний, принимает в данном случае вид $e^{D/RT}$. Как и для реакции рекомбинации, i_n равно единице, так как в течение реакции не происходит изменения числа орто- и пара-молекул.

* Соединение двух метильных радикалов требует присутствия третьего тела.

Отношения $g^{\ddagger}_{AB}/g_{AB}$ и $\sigma_{AB}/\sigma^{\ddagger}_{AB}$ также равны единице, так как, очевидно, электронные мультиплетности и числа симметрии одинаковы как для начального, так и для активированного состояний.

Подставляя в уравнение (13) то же значение вращательной суммы состояний для активированного комплекса, как и в предыдущей реакции, а также известные значения момента инерции и частоты колебаний молекулы AB, для удельной скорости реакции

$$H_2 = 2H$$

найдем

$$k_1 = \varkappa \cdot 3{,}6 \cdot 10^{14} e^{-D/RT} \text{ сек.}^{-1}, \qquad (14)$$

причем k_1 оказывается независящим от выбора единиц концентрации, потому что эта реакция первого порядка. Так как активированное состояние является общим для прямой и обратной реакций и отношение k_1/k_2 равняется константе равновесия реакции $H_2 \rightleftarrows 2H$, то легко видеть, что трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ в уравнениях (11) и (13) и, следовательно, в уравнениях (12) и (14) должен быть одинаковым. Если, как и выше, принять $\varkappa \cong 10^{14}$, то удельная скорость диссоциации молекулярного водорода k_1 будет приближенно равна $3e^{-D/RT}$ сек.$^{-1}$. Вследствие значительной энергии диссоциации D, которая превосходит 100 *ккал*, эта реакция при обычных температурах не будет иметь заметной скорости.

Реакция между тремя атомами [11]. Как было сказано на стр. 119, при известных условиях имеется определенная вероятность того, что реакция между тремя атомами водорода

$$H + H + H \rightarrow H \dots H \dots H \rightarrow H_2 + H$$

приведет к образованию атома и молекулы. Скорость реакции может быть вычислена при помощи метода, основанного на теории абсолютных скоростей реакций. Активированный комплекс, который, как и в случае соединения двух водородных атомов, образуется, вероятно, при переходе через низкий вращательный барьер, должен попасть в одну из долин, пересечь среднюю линию и затем попасть в другую долину, представляющую атом и молекулу. Для этого необходимо, чтобы энергия, выделяющаяся при реакции, надлежащим образом распределялась между двумя степенями свободы (стр. 110). Поэтому соответствующая колебательная составляющая суммы состояний для активированного комплекса заменится фактором H. Последний дает вероятность осуществления того распределения энергии в активированном комплексе, которое приводит к реакции.

Согласно статистической теории скоростей реакций, удельная скорость будет выражаться следующим образом:

$$k_3 = \varkappa \frac{g_{\ddagger}}{g_i} \cdot \frac{\dfrac{[2\pi(m_1+m_2+m_3)kT]^{3/2}}{h^3}}{\dfrac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{h^3}\,\dfrac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{h^3}\,\dfrac{(2\pi m_3 kT)^{3/2}}{h^3}} \times$$

$$\times \prod^{3}\left(1-e^{-h\nu_{\ddagger}/kT}\right)^{-1} \frac{8\pi^2 I_{\ddagger} kT}{h^2 \sigma_{\ddagger}} H\bar{v}, \qquad (15)$$

где $\bar{v} = (kT/2\pi\mu)^{1/2}$ — средняя скорость, с которой активированный комплекс пересекает среднюю линию на рис. 27 (стр. 114). Для реакции между тремя одинаковыми атомами, например водорода, массы m_1, m_2 и m_3, конечно, одинаковы. Числа симметрии начального состояния не входят в уравнение (15), так как они равны единице. Здесь также опущены факторы ядерного спина, так как при реакции не происходит орто-пара-превращения. Электронная мультиплетность $g_{\ddagger}$ для активированного состояния взята равной 2, так как система из трех атомов должна иметь неспаренный электрон; поэтому $s = 1/2$ и мультиплетность будет равна $2s+1=2$. Так как каждый водородный атом имеет мультиплетность, равную 2, то g_i равняется 8, и, следовательно, $g_{\ddagger}/g_i = \frac{1}{4}$. Фактор симметрии $\sigma_{\ddagger}$, вероятно, равен 2, так как при предположении, что комплекс линеен, активированному состоянию на поверхности потенциальной энергии будет соответствовать точка, лежащая на средней линии, для которой расстояния r_1 и r_2 между парами смежных атомов равны друг другу. Как следует из рис. 27 и приведенного к нему объяснения, значения r_1 и r_2 должны лежать между 1,5 и 4Å. Для вычисления момента инерции $I_{\ddagger}$ линейного комплекса можно принять среднее значение 3Å. Величина μ, означающая приведенную массу по отношению к координате разложения и необходимая для вычисления $\bar{v}$, точно неизвестна. Если бы материальная точка, эквивалентная активированному комплексу, передвигалась параллельно средней линии, то приведенная масса для этого направления равнялась бы $\frac{1}{2}m$, где m обозначает массу каждого из атомов. С другой стороны, если бы движение происходило вдоль долины параллельно той или другой оси, μ равнялась бы $\frac{2}{3}m$. Таким образом, приведенная масса, повидимому, незначительно отличается от 0,6 m.

Согласно методам статистической механики [12], сумму состояний H можно представить в виде:

$$H = h^{-2}\int_a^b dx \int_c^d dy \int_e^f dp_x \int_g^h dp_y\, e^{-E/RT}, \qquad (16)$$

где h^{-2} — нормировочный множитель; x и y — координаты, p_x и p_y — сопряженные импульсы. Энергия E определяется выражением

$$E = \frac{\mu}{2}\left(\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2\right) + V(x_1, y_1), \qquad (17)$$

где μ — приведенная масса, соответствующая движению вдоль одной из осей координат и равная $\frac{2}{3}m$. Первое слагаемое в правой части уравнения (17) представляет собой кинетическую, а второе — потенциальную энергию материальной точки, движущейся на поверхности потенциальной энергии и эквивалентной реагирующей системе. Пределы интегрирования определяются из условия такого распределения энергии как до, так и после пересечения средней линии, которое обеспечивало бы протекание реакции.

Если учитывать только системы, потенциальная энергия которых больше 45 *ккал.*, т. е. такие, которые не требуют энергии активации, то

$$H \approx \frac{2\mu kT}{h^2}\cdot 1{,}64\cdot 10^{-8}.$$

Если бы все системы, пересекающие среднюю линию, действительно реагировали, то сумма состояний H' была бы равна $2\pi\mu kTr_j/h^2$, где r_j — расстояние между двумя атомами водорода, соответствующее наивысшей точке барьера вращения, представляющей активированное состояние (ср. стр. 131). Отношение H/H' можно принять за величину трансмиссионного коэфициента. Полагая, что $r_j = 4{,}4\cdot 10^{-8}$ *см* (см. стр. 135), находим, что $\varkappa$ равняется $\frac{1}{8}$.

Для того чтобы оценить константу скорости реакции при помощи уравнения (15), необходимо только знать две частоты колебаний активированного комплекса. Если они очень малы, например, порядка 100 $см^{-1}$, то колебательную сумму состояний можно считать равной классическому значению $kT/h\nu$. Частоту колебаний ν можно заменить на $(f/m)^{1/2}/2\pi$, где f — силовая константа, а m — приведенная масса осциллятора. Отсюда следует, что сумма состояний будет равна $2\pi kTm^{1/2}/f^{1/2}h$.

Для двух колебательных степеней свободы сумма состояний, входящая в числитель уравнения (15), будет пропорциональна m. Рассматривая зависимость всех членов уравнения (15) от массы, легко видеть, что при прочих равных условиях k_3 пропорциональна $m^{-1/2}$. Таким образом, если сравнить реакцию между тремя водородными атомами с реакцией между тремя атомами дейтерия, то, в предположении классического характера колебаний, отношение скоростей будет равно $\sqrt{2} : 1$. Этот вывод находится в согласии с экспериментальными данными [13], и таким образом можно считать, что действительно

колебательные частоты в активированном состоянии имеют порядок величины 100 *см*$^{-1}$.

Подставляя эти и другие известные значения в уравнение (15), для константы скорости реакции между тремя атомами водорода находим

$$k_3 \approx 3,10^{15}\ см^6 \cdot моль^{-2} \cdot сек.^{-1}.$$

Экспериментальное значение удельной скорости приближенно равняется 10^{16} *см*^{6}·моль$^{-2}$·сек.$^{-1}$ [14]. Таким образом, наличие водородного атома, способного отнять часть энергии, выделяющейся при соединении двух других атомов водорода, обусловливает весьма заметное увеличение скорости реакции.

Как было отмечено на стр. 121, если два водородных атома двигаются навстречу друг другу вдоль одной прямой, а третий — симметрично по отношению к ним и перпендикулярно к соединяющей их линии, то может образоваться активированный комплекс треугольной формы. Скорость образования молекулярного водорода при таком механизме реакции не будет так велика, как при рассмотренной выше реакции, когда комплекс линеен. Однако ввиду того, что этот путь в принципе также является возможным, соответствующую ему скорость следует прибавить к вычисленной выше, но это может изменить ее не больше, чем в 2 раза.

РЕАКЦИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛОЙ ВОДОРОДА И ЕЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ИОНОМ [15]

Образование иона H_3^+. В связи с реакциями водорода, протекающими под действием α-частиц, интересно получить некоторые сведения об относительных скоростях следующих реакций:

$$1)\ H_2 + H_2^+ = H_2 + H^+ + H,$$

$$2)\ H_2 + H_2^+ = H_3^+ + H.$$

Первая реакция, несомненно, медленная, так как она эндотермична и ее тепловой эффект равен приблизительно 61 *ккал*; поэтому энергия активации должна иметь, по меньшей мере, такую же величину. По этой причине при обычной температуре реакция 1) совсем не будет обнаруживаться. Наоборот, как будет показано ниже, реакция 2) может протекать очень быстро.

Реакция между атомом водорода и молекулой водорода требует энергии активации около 7 *ккал* (стр. 208), и по сравнению с этим значением энергия активации реакции 2), вероятно, очень мала, так как на больших расстояниях молекула H_2 притягивается к иону H_2^+ поляризационными силами, и это притяжение остается вплоть до небольших расстояний между молекулой и ионом. При этих условиях расстояние между реагирующими частицами в активированном состоянии будет велико, и вращение обеих реагирующих частиц можно рассматривать как вращение совершенно не связанных молекул. Положение вполне аналогично тому, которое возникает при соединении свободных радикалов (стр. 135). Кажущаяся энергия активации будет возникать в результате наложения друг на друга центробежной силы вращения и силы притяжения, обусловленной поляризацией, которые действуют в противоположных направлениях.

Энергия поляризации молекулы ионом, находящимся на относительно больших расстояниях, равна

$$E_{пол.} = \frac{\alpha\mathcal{E}^2}{2r^4}, \qquad (18)$$

а вращательная энергия равна

$$E_{вращ.} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 m_H r^2}, \qquad (19)$$

где r — расстояние между центрами молекулы и иона, α — поляризуемость молекулы водорода, m_H — масса атома водорода и J — вращательное квантовое число.

Как было показано в гл. III, расстояние между молекулой и ионом в активированном состоянии находится из уравнения (45) (стр. 136); соответствующая энергия активации [уравнение (46), стр. 137] будет равна

$$E = \frac{J^2(J+1)^2 h^4}{128\pi^4 m_H^2 \alpha\mathcal{E}^2} = \qquad (20)$$

$$= J^2(J+1)^2 a^2 kT, \qquad (21)$$

где a^2 определяется равенством

$$a^2 \equiv \frac{h^4}{128\pi^4 m_H^2 \alpha\mathcal{E}^2 kT}. \qquad (22)$$

Скорость реакции теперь можно выразить согласно теории абсолютных скоростей реакции. Так как расстояние между двумя реагирующими частицами в активированном состоянии сравнительно велико, то вращательную и колебательную степени свободы в этом состоянии можно считать такими же, как и в случае изолированных друг от друга молекулы и иона. Поэтому в уравнении для скорости реакции соответствующие суммы состояний сократятся, и в сумму состояний для активированного комплекса должны входить только множители, соответствующие поступательной и объединенной вращательной и поляризационной энергиям. Если вращательное квантовое число J, а, следовательно, и вращательная энергия равны нулю, то эффективного активированного состояния не будет *. Поэтому удобнее выделить вероятность

* Это происходит потому, что в данном случае единственно действующей силой являлась бы сила притяжения, обусловленная поляризацией, что, несомненно, привело бы к отрицательной энергии активации.

этого состояния, равную $e^{0/kT}$, т. е. единице, в виде отдельного слагаемого и сумму состояний написать как

$$1+\sum_{J=1}^{\infty}(2J+1)\,e^{-E/kT}. \tag{23}$$

Тогда уравнение для скорости будет иметь вид:

$$k=\varkappa\frac{\dfrac{(2\pi m_{H_4^+}kT)^{3/2}}{h^3}}{\dfrac{(2\pi m_{H_2}kT)^{3/2}}{h^3}\;\dfrac{(2\pi m_{H_2^+}kT)^{3/2}}{h^3}}\left[1+\sum_{J=1}^{\infty}(2J+1)\,e^{-E/kT}\right]\frac{kT}{h}. \tag{24}$$

Подставим сюда значение E из уравнения (21) и обозначим величину в квадратных скобках через A:

$$A\equiv 1+\sum_{J=1}^{\infty}(2J+1)\,e^{-J^2(J+1)^2a^2}. \tag{25}$$

Так как значение a^2 мало, а именно — равняется $2{,}76\cdot 10^{-3}/T$, то суммирование здесь можно заменить интегрированием, и тогда

$$A=\int_0^{\infty}(2J+1)\,e^{-J^2(J+1)^2a^2}\,dJ=\frac{\pi^{1/2}}{2a}= \tag{26}$$

$$=\frac{(2\pi a kT)^{1/2}\,4\pi^2 m_H\,\mathcal{E}}{h^3}. \tag{27}$$

Подставляя это значение в уравнение (24), получим

$$k=\varkappa\left(\frac{m_{H_4^+}}{m_{H_2}m_{H_2^+}}\right)^{3/2}2\,\pi m_H\,a^{1/2}\mathcal{E}. \tag{28}$$

Предполагая, что трансмиссионный коэфициент равен единице, и подставляя известные значения для масс и для поляризуемости молекулы водорода, найдем

$$k=2{,}07\cdot 10^{-9}\,см^3\cdot молекул^{-1}\cdot сек^{-1}=$$
$$=1{,}25\cdot 10^{15}\,см^3\cdot моль^{-1}\cdot сек^{-1},$$

откуда следует, что скорость реакции $H_2+H_2^+=H_3^++H$ должна быть очень значительной.

РЕАКЦИИ ВОДОРОДА С ГАЛОИДАМИ [16]

Трехэлектронная задача. Уравнения, на которых основывались вычисления потенциальной энергии в гл. III, были выведены в предположении, что в реакции принимают участие только s-электроны.

Для s-электронов собственная функция, определяющая распределение электронов вокруг ядра атома, имеет шаровую симметрию, и следовательно, в этом случае не возникает вопроса о направлении валентности. Однако для p- или других электронов, для которых побочное квантовое число больше нуля, собственная функция не обладает шаровой симметрией, и положение будет более сложным. По методу Гейтлера-Лондона была вычислена энергия возмущения первого порядка для реакции между атомом водорода и молекулой хлористого водорода, причем эта система рассматривалась как трехэлектронная — с двумя s- и одним p-электронами. При этом было найдено, что

A ← r_1 → B ← r_2 → X

Рис. 55. Система, состоящая из двухатомной молекулы (AB = H_2, D_2, HD) и атома галоида (X).

конфигурация в активированном состоянии, соответствующая низшей потенциальной энергии, не линейна, как было в случае трех s-электронов, но имеет трехугольную форму [17]. И действительно, результаты указывают, что трехугольная структура с формулой H_2Cl должна быть устойчивой по отношению к состоянию H_2+Cl.

Следует отметить, что результаты вычислений по методу Гейтлера-Лондона весьма приближенны, как это очевидно из вычислений энергии диссоциации молекулы водорода (стр. 90), и, таким образом, неизвестно, насколько большое значение можно придавать сделанным выше заключениям. Ввиду трудности вычислений казалось бы полезным сейчас выяснить, какие результаты могут быть получены, если систему из двух s- и одного p-электрона рассматривать как систему, состоящую из трех s-электронов, образующую линейный активированный комплекс, и применить к ней полуэмпирический метод расчета, описанный в гл. III.

Рассмотрим следующие реакции между молекулами водорода и атомом галоида

$$H_2+X=H+HX,\quad D_2+X=D+DX,$$
$$DH+X=D+HX,\quad HD+X=H+DX,$$

где X означает галоид. Будем считать, что для каждой из этих реакций мы имеем трехэлектронную задачу с линейным активированным комплексом, который изображен на рис. 55, где A и B — атомы водорода или дейтерия. Поверхность потенциальной энергии, которая является одинаковой для всех четырех реакций независимо от того, какой галоид реагирует, может быть построена на основе спектроскопических данных для молекул A_2 или B_2, т. е. H_2, и для молекул AX или BX, т. е. HX. Из анализа поверхности можно найти значения расстояний r_1 и r_2 для активированного состояния и отсюда опре-

делить момент инерции, а также частоты нормальных колебаний. В следующих разделах мы рассмотрим результаты, полученные для энергии активации в различных случаях. При этом, если нет специальных оговорок, то это значит, что кулоновская (аддитивная) энергия принята равной 20% от полной энергии связи рассматриваемых молекул.

Реакции водорода с хлором. Внутримолекулярные расстояния в активированном состоянии составляют $r_1 = 1{,}40$ и $r_2 = 1{,}30$ Å. Эти значения, конечно, не зависят от характера входящих изотопов водорода. Моменты инерции I для различных систем водород — хлор, вычисленные на основании этих размеров, приведены в табл. 9. Здесь же приведены частоты нормальных колебаний, причем ν_s обозначает частоту валентного колебания, а ν_φ — двукратно вырожденную частоту деформационных колебаний. Частота ν_l, имеющая мнимое значение, также приведена в таблице; она нужна для внесения поправки на туннельный эффект.

Таблица 9

Свойства активированных комплексов водород — хлор

Система	$I \cdot 10^{40}$, *г.см²*	ν_s, *см⁻¹*	ν_φ, *см⁻¹*	ν_l, *см⁻¹*
H — H — Cl	8,55	2496	551	720*i*
H — D — Cl	8,94	1800	415	705*i*
D — H — Cl	15,11	2496	523	520*i*
D — D — Cl	16,33	1769	386	406*i*

Разность значений потенциальной энергии активированного и начального состояний, т. е. так называемая „классическая“ энергия активации E_c, найденная из анализа поверхности потенциальной энергии, составляет 11,6 *ккал*. Для определения E_0 необходимо вычислить нулевые энергии начального и активированного состояний на основании частот их колебаний. Для реакции $H_2 + Cl = HCl + H$ необходимо вычислить нулевые энергии для молекулы H_2 и комплекса H — H — Cl. Они соответственно равны 6,2 и 5,1 *ккал*; отсюда следует, что

$$E_0 = 11{,}6 + 5{,}1 - 6{,}2 = 10{,}5 \text{ ккал}.$$

Эти результаты можно сравнить с экспериментальной величиной энергии активации, составляющей 6 *ккал* [18].

Естественно предположить, поскольку электрон хлора находится в 3*p*-состоянии (ср. стр. 92), что кулоновская энергия составляет больше чем 20%, принятые при вышеприведенных расчетах. Вследствие этого теоретическое значение энергии активации будет меньше и оно, таким образом, будет лучше согласоваться с опытом.

Удельная скорость рассматриваемой реакции может быть написана в том же виде, как и уравнение (1), которое выведено для реакции такого же типа. В данном случае фактор ядерного спина i_n, а также отношение $g_{ABC}/g_A g_{BC}$ равны единице. Числа симметрии для H_2 и D_2 равны 2, но во всех других случаях они равны единице. Трансмиссионный коэфициент $\varkappa$, вероятно, близок к единице; мы будем предполагать, что $\varkappa = 1$. Частоты колебаний, необходимые для вычисления константы скорости, известны (табл. 9). Предполагая, что E_c равняется 7,0 *ккал*, т. е. что $E_0 = 5{,}9$ *ккал*, при 298°K, находим удельную скорость реакции равной $7 \cdot 10^9$, в то время как экспериментальное значение равняется $8 \cdot 10^9$ *см³*·моль⁻¹·сек⁻¹. Если E_0 положить равной 5,3 *ккал*, что соответствует температурному коэфициенту скорости реакции при 1000°K, то вычисленная константа скорости при этой температуре будет равна $1{,}1 \cdot 10^{13}$, а экспериментальное значение равно $5{,}5 \cdot 10^{12}$ *см³*·моль⁻¹·сек⁻¹ [19].

Если, как и раньше, энергию E_c положить равной 7,0 *ккал*, то, пользуясь данными табл. 9 для моментов инерции и частот колебаний, можно получить отношение скоростей реакций

$$H_2 + Cl = H + HCl \text{ и } D_2 + Cl = D + DCl,$$

которое оказывается равным 5,6 и 3,3 при 0 и 25°C соответственно. Таким образом, реакция с водородом протекает быстрее, чем с дейтерием. Экспериментально были измерены скорости реакций взаимодействия между атомным хлором и молекулярными водородом и дейтерием в присутствии окиси углерода и под влиянием света. Если отношение этих скоростей принять за отношение скоростей двух приведенных выше реакций, то экспериментальные значения будут равны 13,4 при 0° и 9,75 при 32°C. Таким образом, вычисленные и наблюденные значения находятся в качественном согласии, однако имеющееся расхождение между ними свидетельствует о том, что частоты, полученные для активированного состояния, слишком велики. Возможно, что эта разница уменьшится, если предполагать не линейную модель активированного комплекса, а трехугольную [20]. В последнем случае активированный комплекс должен иметь три вращательных и две колебательных степени свободы, вместо соответственно двух и трех степеней в первом случае. Так как вращательная сумма состояний больше колебательной, то фактор частоты $(kT/h)\, F^{\dagger}/F_i$ должен быть больше для трехугольной модели, чем для линейной, причем его относительное увеличение будет тем больше, чем меньше масса входящего изотопа водорода. Для линейной модели константа скорости пропорциональна $m^{-\frac{3}{2}}$, а для трехугольной пропорциональна m^{-2}, и поэтому отношение скоростей реакции хлора с водородом и с дейтерием возрастет. Таким

образом, вычисленное отношение будет находиться в лучшем согласии с экспериментом.

Энергия активации для обратной реакции, например,

$$H + HCl = H_2 + Cl,$$

может быть получена непосредственно из приведенных выше результатов, при условии, что известен тепловой эффект реакции (ср. стр. 94). Для данной реакции $\Delta H = +1{,}9$ *ккал*, и поэтому вычисленная энергия активации должна быть на эту величину меньше энергии активации обратной реакции.

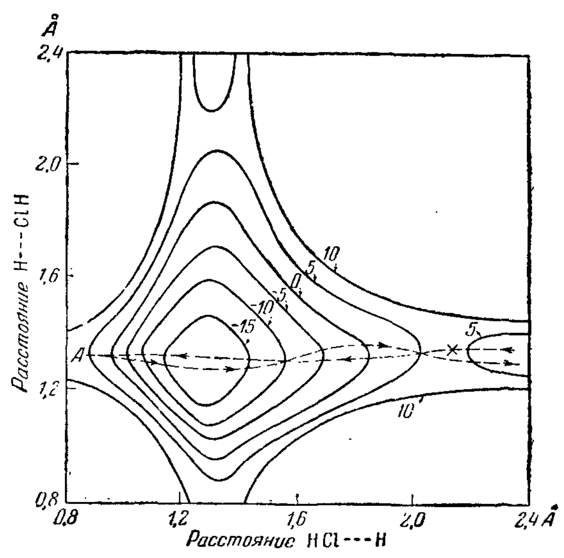


Рис. 56. Поверхность потенциальной энергии для реакции между атомным водородом (или дейтерием) и хлористым водородом (*Штейнер* и *Райдил*).

Уравнение (1), полученное на основании теории абсолютных скоростей реакций, и данные табл. 9 можно применить для вычисления отношения скоростей трех аналогичных изотопных реакций:

$$H + HCl = H_2 + Cl,$$
$$D + HCl = DH + Cl$$

и

$$H + DCl = HD + Cl.$$

Полученные таким образом отношения $k_{H+HCl}:k_{D+HCl}:k_{H+DCl}$ оказались равными 1,5 : 1,1 : 1,0, в то время как эксперимент дает 3 : 1 : 1,2 [21]. Следует отметить, что значительное расхождение между наблюденными и вычисленными значениями отношений скоростей реакций $H + HCl$ и $D + HCl$ обязано той же причине, что и расхождение в случае реакций $H_2 + Cl$ и $D_2 + Cl$; активированные комплексы этих реакций подобны друг другу.

Реакции обмена [22]. Кроме разобранных выше реакций, рассмотрим также реакцию обмена между изотопными формами водорода или хлористого водорода

$$D + HCl = H + DCl.$$

Поверхность потенциальной энергии, соответствующая этой реакции, отличается от потенциальной поверхности предыдущих реакций, так как в данном случае конфигурация активированного комплекса соответствует формуле D — Cl — H вместо D — H — Cl для рассмотренных выше случаев. Существенная часть этой поверхности, рассчитанной в предположении 20% кулоновской энергии, изображена на рис. 56. Из него видно, что если не учитывать нулевых энергий, энергия активации для этой обменной реакции должна составлять около 5 *ккал*. Соответствующее значение для возможного параллельного процесса $D + HCl = HD + Cl$, вычисленное на основании приведенных выше данных, составляет около 9 *ккал*. Поэтому можно ожидать, что из двух одновременно протекающих реакций между атомным дейтерием и хлористым водородом более быстрой будет обменная реакция, в особенности если этому же будут благоприятствовать и величины сумм состояний, входящих в фактор частоты. Однако экспериментальные результаты показывают, что из этих двух параллельных реакций обменная в действительности является более медленной, что обусловлено низким значением ее трансмиссионного коэфициента.

В самом деле, оси координат на рис. 56 расположены под углом 90°, что приблизительно удовлетворяет условию уравнения (10) (стр. 109), согласно которому механизм реакции может быть представлен движением материальной точки, скользящей по поверхности потенциальной энергии. Из рисунка видно, что, вследствие особенностей формы поверхности, система, обладающая главным образом поступательной энергией и движущаяся вдоль долины параллельно оси абсцисс, вблизи области A будет отражаться обратно. Вследствие этого многие из реагирующих систем, которые обладают достаточной энергией, чтобы пройти через активированное состояние, будут возвращаться в первоначальное состояние, т. е. трансмиссионный коэфициент будет значительно меньше единицы. Хотя форму потенциальной поверхности в области A, в которой происходит отражение, вероятно, нельзя считать точной, так как здесь междуатомные расстояния настолько малы, что полуэмпирический метод не может дать правильных результатов (ср. стр. 90), все же из общего характера рис. 56 видно, что изоэнергетические линии перпендикулярны к показанному пути реакции. Этого достаточно для того, чтобы трансмиссионный коэфициент был мал.

Комплекс H — Cl — H. На стр. 223 было показано, что вычисления по методу Гейтлера-Лондона для двух s- и одного p-электронов указывают на возможность существования устойчивого треугольного комплекса H — Cl — H (или H — Cl — D). Этим можно объяснить заметное влияние хлористого водорода на рекомбинацию водородных атомов. Из формы потенциальной поверхности следует, что простое столкновение между H и HCl редко будет приводить к образованию комплекса H — Cl — H, если при этом отсутствует третье тело для удаления избыточной энергии. Поэтому естественно предположить, что образование комплекса происходит на стенке реакционного сосуда, после чего комплекс быстро десорбируется, и дальше реакция протекает в газовой фазе по схеме

$$H + H - Cl - H = H_2 + HCl$$

или

$$H - Cl - H + H \quad Cl - H = H_2 + 2HCl.$$

Таким образом, можно объяснить ускоряющее влияние хлористого водорода на реакцию соединения атомов водорода. Если это объяснение правильно, то должно наблюдаться заметное влияние стенок реакционного сосуда на реакцию.

Другие реакции водорода с хлором [23]. Были вычислены приближенные значения энергий активации для реакции

$$H + Cl_2 = HCl + Cl.$$

В предположении, что 14% энергии связи составляет кулоновская энергия, энергия активации получается равной приблизительно 2,7 *ккал*. Нулевые энергии при этом не были приняты во внимание, однако разница в их значениях для начального и активированного состояний вообще невелика. Экспериментальная энергия активации составляет около 2 *ккал* и, таким образом, удовлетворительно согласуется с вычисленным значением.

Пользуясь пространством связей, можно построить поверхность потенциальной энергии для обменных реакций типа

$$H_2 + HCl = H_2 + HCl$$

и, в частности, для реакции

$$D_2 + HCl = HD + DCl.$$

Предполагая, что 17% энергии связи составляет кулоновская энергия, и пренебрегая нулевой энергией, можно было найти классическую энергию активации, которая оказалась равной 53 *ккал*. В предположении 20% кулоновской энергии, для E_c получается значение 43,6 *ккал*. При этом после внесения необходимых поправок E_0 получается равным 50,6 *ккал* для реакции $H_2 + HCl$ и 48,9 *ккал* для реакции $D_2 + HCl$.

Экспериментальное значение для последней реакции при 1000°K составляет около 57 *ккал*.

Энергия активации для реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

рассчитывалась только приближенно в предположении, что система состоит из четырех s-электронов. При этом для энергии активации получаются следующие значения, вычисленные в предположении различных долей кулоновской энергии и с пренебрежением нулевой энергией:

Кулоновская энергия, %	10	14	20
Энергия активации, *ккал*	54	44,5	29,5

На основе экспериментальных данных можно только утверждать, что эта энергия активации должна быть больше 36 *ккал*. В самом деле, известно, что реакция между водородом и хлором протекает почти исключительно через атомы хлора, а энергия активации реакции между молекулярным водородом и атомным хлором равняется 36 *ккал* (стр. 237).

Реакции водорода с бромом [24]. Реакции между изотопными формами молекулярного водорода и атомным бромом можно рассчитывать тем способом, который был применен к соответствующим реакциям с хлором. В активированном состоянии расстояние r_1 (между атомами водорода) составляет 1,5 Å; расстояние r_2 (между атомом брома и соседним атомом водорода) составляет 1,42 Å. Соответствующие моменты инерции и частоты колебаний приведены в табл. 10.

Таблица 10

Свойства активированных комплексов водород — бром

Система	$I \cdot 10^{40}$, *г. см²*	ν_s, *см⁻¹*	ν_φ, *см⁻¹*	ν_l, *см⁻¹*
H — H — Br	10,34	2340	460	760 *i*
H — D — Br	12,15	1670	350	760 *i*
D — H — Br	18,43	2340	430	540 *i*
D — D — Br	20,19	1670	320	540 *i*

Классическая энергия активации, найденная из поверхности потенциальной энергии, построенной в предположении 20% кулоновской энергии, составляет 25,1 *ккал*, отсюда для реакции

$$H_2 + Br = H + HBr$$

получаем

$$E_0 = 25{,}1 + 4{,}6 - 6{,}2 = 23{,}5 \text{ ккал}.$$

Значение 4,6 *ккал* равняется нулевой энергии в активированном состоянии, которая вычислена при помощи частот ν_s и ν_φ (двукратно вырожденной), приведенных в табл. 10. Экспериментальное значение энергии активации составляет около 18 *ккал* [25], так что расхождение с опытом получается весьма заметным. Однако, если при вычислении предположить, что кулоновская энергия составляет больше $20^0/_0$ энергии связи, или если основываться не на линейной, а на трехугольной модели активированного комплекса, то совпадение с опытом получается лучшим.

Если для энергии активации E_c выбрать значение 20,5 *ккал*, при котором вычисленная удельная скорость при 574,5°K совпадает с опытным значением, то для удельных скоростей реакции между водородом и атомом брома при других температурах получаются значения, приведенные в табл. 11. В этой же таблице приведены отношения скоростей для реакций с участием водорода и дейтерия, причем сделано предположение, что классическая энергия активации равняется тому же значению (20,5 *ккал*).

Как и выше, вычисленные значения отношений k_H/k_D слишком низки. Как и в предыдущем случае, эти значения получились бы ближе к истинным, если предполагать трехугольную конфигурацию активированного комплекса.

Таблица 11

Вычисленные и наблюденные удельные скорости реакций

Удельная скорость	499° K		574,5° K		612° K	
	наблюд.	вычисл.	наблюд.	вычисл.	наблюд.	вычисл.
$k(H_2+Br)$	$1,16\cdot10^6$	$1,01\cdot10^6$	$1,25\cdot10^7$	$(1,25\cdot10^7)$	$3,01\cdot10^7$	$3,46\cdot10^7$
$\frac{k_{(H_2+Br)}}{k_{(D_2+Br)}}$	7,1	4,2	5,4	2,9	4,8	2,5

Теплота ΔH для обратной реакции

$$H + HBr = H_2 + Br$$

равняется 16,4 *ккал*, откуда следует, что ее энергия активации должна составлять около 4 *ккал* или меньше. Экспериментальные данные показывают, что эта величина действительно совсем незначительна. Полагая ее равной нулю и применяя данные табл. 10, при помощи уравнения теории абсолютных скоростей реакции можно было вычислить удельные скорости этой реакции, которые оказались равными $3,6\cdot10^{13}$ и $4,5\cdot10^{13}$ при 500 и 900° K, тогда как экспериментальные значения равняются $1,3\cdot10^{13}$ и $2,5\cdot10^{13}$ $см^3\cdot моль^{-1}\cdot сек^{-1}$ соответственно. Если бы для E_0 было взято значение 1 *ккал*, то совпадение получилось бы почти полным.

Были вычислены приближенные значения энергий активации для других реакций водорода с бромом; результаты приведены в табл. 12, где они сравниваются с опытными данными [26]. Значения в столбцах I, II и III основаны на предположении, что кулоновская энергия составляет соответственно 10,14 и $20^0/_0$ энергии связи.

Таблица 12

Вычисленные и наблюденные энергии активации

Реакция	Наблюдено, *ккал*	Вычислено, *ккал*		
		I	II	III
$H + Br_2 = HBr + Br$	1,2	3	2,1	—
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	> 43	45	39	26,5

Реакции обмена [27]. На рис. 57 изображена поверхность потенциальной энергии для обменной реакции типа

$$H + HBr = H + HBr,$$

для которой активированный комплекс имеет вид H — Br — H или D — Br — H, причем вычисления производились в предположении, что

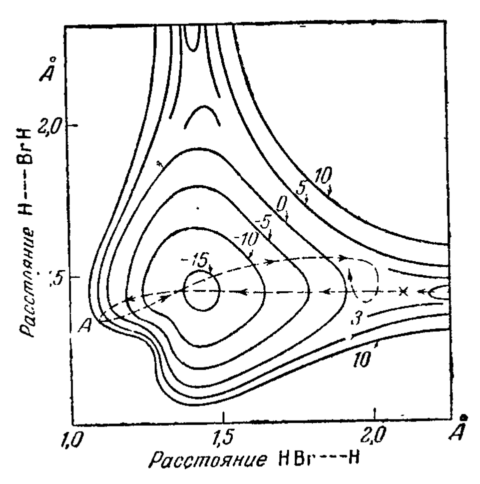


Рис. 57. Поверхность потенциальной энергии для реакции между атомным водородом (или дейтерием) и бромистым водородом *(Штейнер)*

кулоновская энергия составляет $20^0/_0$ от энергии связи. Как видно из рисунка, энергия активации этой реакции составляет около 3 *ккал*.

Так как энергия активации для рассмотренной выше параллельной реакции

$$H + HBr = H_2 + Br$$

почти равна нулю, то последняя реакция будет, вероятно, происходить быстрее первой. В то же время для реакции между дейтерием и бромистым водородом можно ожидать обратного соотношения. Эти результаты, повидимому, обусловлены очень низким значением частоты деформационного колебания активированного комплекса $D - Br - H$, которая равна 70 *см*$^{-1}$, в то время как та же частота в комплексе $D - H - Br$ равна 480 *см*$^{-1}$ (табл. 10). Вследствие этой разницы отношение сумм состояний в случае обменной реакции получается в 10 раз больше, чем в случае параллельной реакции. Физический смысл низкой частоты деформационного колебания комплекса $D - Br - H$ и, соответственно, высокого значения суммы состояний заключается в значительной вероятности образования активированного состояния, которое может образоваться даже в том случае, если атом дейтерия приближается к молекуле под значительным углом к ее оси. В то же время для образования комплекса $D - H - Br$ атом дейтерия должен приближаться к молекуле HBr вдоль ее оси.

В связи с рассмотренными реакциями следует обратить внимание на различие в поведении хлора и брома. В последнем случае быстрее протекает процесс обмена, а в первом случае более быстрой является реакция, ведущая к образованию молекулярного водорода или дейтероводорода. Эта разница, по крайней мере отчасти, может быть отнесена за счет трансмиссионного коэфициента, как это можно видеть из сравнения рис. 56 и 57. Если материальная точка, эквивалентная рассматриваемой системе, приближается к области *A* вдоль долины, параллельной оси абсцисс справа налево, то, вообще говоря, здесь может произойти отражение. Однако в случае реакции с бромом изоэнергетические линии не перпендикулярны к пути реакции, как в случае реакции с хлором. Вследствие этого при реакции с бромом, как указано пунктирной линией на рис. 57, материальная точка попадет в углубление на вершине барьера потенциальной энергии между двумя долинами, и трансмиссионный коэфициент будет определяться таким же образом, как и в случае реакции между атомом и молекулой водорода (стр. 208). Для симметричной реакции

$$H + HBr = H + HBr$$

значение $\varkappa$, очевидно, будет равняться 0,5. Для реакции обмена

$$D + HBr = H + DBr$$

два барьера, отделяющие углубление от долин, находятся на слегка различных уровнях, и трансмиссионный коэфициент будет несколько отличаться от этого значения, но он никогда не будет так мал, как у соответствующей реакции с хлором.

Реакции водорода с иодом [28]. Ниже будет показано, что реакция между водородом и иодом идет не через атомы иода. Поэтому не имеет смысла производить здесь подробное вычисление энергии активации реакции

$$H_2 + I = H + HI.$$

Приближенные результаты для этого процесса и для реакции между атомным водородом и молекулярным иодом приведены в табл. 13.

Полученные значения для реакции

$$H + HI = H_2 + I$$

основаны на величине ΔH, равной 32,7 *ккал*. Данные в столбцах I и II вычислены в предположении соответственно 10 и 14% кулоновской энергии.

Как видно из таблицы, согласие между наблюденными и вычисленными значениями не всегда получается хорошим, однако полученные результаты качественно правильны.

Таблица 13

Вычисленные и наблюденные энергии активации

Реакция	Наблюдено, *ккал*	Вычислено, *ккал*	
		I	II
$H_2 + I = H + HI$	34,2	43,3	40,4
$H + HI = H_2 + I$	1,5	10,6	7,7
$H + I_2 = HI + I$	0	2,5	1,8

Реакция

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

была рассчитана довольно подробно, причем во внимание принимались только четыре электрона; направленность валентности атома иода не учитывалась, что, вероятно, могло привести к ошибке, не большей 5 *ккал*. Как было показано на стр. 131, шесть частот нормальных колебаний можно подразделить на три группы следующим образом*:

Система	I	II			III	
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
$H_2 + I_2$	994	86	1280	$965i$	1400	1730
$D_2 + I_2$	700	86	915	$678i$	990	1225

* Константа *a* в уравнении Морзе для HI, на которой были основаны вычисления частот колебаний, является не совсем точной. Однако влияние этой погрешности на приведенные результаты относительно мало.

Активированное состояние, вероятно, имеет плоскую конфигурацию, симметричную относительно плоскости LM (см. рис. 32, стр. 131). Отсюда следует, что для определения конфигурации достаточно знать три междуатомных расстояния. Вычисления дают: $r(\text{H}-\text{H})=0{,}97$ Å, $r(\text{H}-\text{I})=1{,}75$ Å и $r(\text{I}-\text{I})=2{,}95$ Å. Три момента инерции активированного комплекса имеют следующие значения:

Комплекс	$A\cdot10^{40}$ *г.см²*	$B\cdot10^{40}$ *г.см²*	$C\cdot10^{40}$ *г.см²*
H_2I_2	921,5	6,9	928,4
D_2I_2	922,2	13,8	935,7

Значения моментов инерции для молекул H_2, D_2 и I_2 соответственно равны 0,456, 0,913 и $748{,}5\cdot10^{-40}$ *г. см²*. Классическая энергия активации, вычисленная в предположении, что кулоновская энергия составляет 14% энергии связи двухатомных молекул, найдена равной 48,3 *ккал*. Отсюда для реакции между H_2 и I_2 получается

$$E_0=48{,}3+7{,}8-6{,}5=49{,}6 \text{ ккал},$$

причем нулевая энергия активированного состояния составляет 7,8 *ккал*, а нулевая энергия реагирующих веществ — 6,5 *ккал* (6,2 *ккал* для H_2 и 0,3 *ккал* для I_2). Для реакции с дейтерием соответствующие значения нулевых энергий равны 5,6 и 4,7 *ккал*. Следовательно,

$$E_0=48{,}3+5{,}6-4{,}7=49{,}2 \text{ ккал}.$$

Отметим, что в обоих случаях нулевая энергия получается большей для активированного состояния, чем для начального. Этот несколько неожиданный результат, повидимому, обусловлен ошибкой в вычислениях потенциальной поверхности, приводящей к неправильному значению частот колебаний. Этой ошибкой можно также объяснить более высокое значение вычисленной энергии активации по сравнению с опытным значением в 40 *ккал* [29].

Основываясь на теории абсолютных скоростей реакций без учета поправки на туннельный эффект, уравнение для удельной скорости реакции между H_2 и I_2 можно написать в следующем виде:

$$k=\varkappa\,\frac{\dfrac{(2\pi m_{\ddagger}kT)^{3/2}}{h^3}}{\dfrac{(2\pi m_1kT)^{3/2}}{h^3}\cdot\dfrac{(2\pi m_2kT)^{3/2}}{h^3}}\cdot\frac{\dfrac{8\pi^2(8\pi^3ABC)^{1/2}(kT)^{3/2}}{h^3\sigma_{\ddagger}}}{\dfrac{8\pi^2I_1kT}{h^2\sigma_1}\cdot\dfrac{8\pi^2I_2kT}{h^2\sigma_2}}\cdot$$
$$\cdot\frac{\prod^{5}(1-e^{-h\nu_{\ddagger}/kT})^{-1}}{(1-e^{-h\nu_1/kT})^{-1}\,(1-e^{-h\nu_2/kT})^{-1}}\cdot\frac{kT}{h}e^{-E_0/RT}, \qquad (29)$$

где числитель относится к активированному комплексу, а знаменатель — к реагирующим веществам. Индекс ‡ относится к активированному состоянию, а индексы 1 и 2 относятся соответственно к молекулам водорода и иода. Число симметрии $\sigma_{\ddagger}$ равно 4, а σ_1 и σ_2 равны 2, так что их отношение $\frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma_{\ddagger}}$ равняется единице. Фактор ядерного спина опущен, так как в данной реакции не происходит *орто-пара*-превращений. Электронный фактор также принят равным единице. Так как известно, что вычисленные значения частот ошибочны, то не имеет смысла подставлять их в уравнение (29). Однако можно получить некоторую оценку удельной скорости, если частоты ν_5 и ν_6 принять равными 180 и 1000 $см^{-1}$, а остальные частоты оставить без изменения. При этих значениях частот энергия активации $E_0=39{,}7$ *ккал* была выбрана так, чтобы удельная скорость при 700° К была равна опытному значению ($\lg k=1{,}808$). При помощи этого значения и исправленных частот колебаний были вычислены константы скорости реакции при 575 и 781°К. В табл. 14 приведены полученные результаты, которые сравниваются с экспериментальными данными.

Таблица 14

Вычисленные и наблюденные скорости реакции H_2+I_2

T°К	lg k	
	наблюдено	вычислено
575	—0,88	—0,85
700	1,808	(1,808)
781	3,13	3,09

Как видно из таблицы, полученное таким образом совпадение является несколько искусственным. Однако это показывает, что при правдоподобных предположениях описанный метод вычисления абсолютных скоростей реакций может дать удовлетворительные результаты.

Реакции водорода с фтором [30]. Приближенные энергии активации были вычислены при помощи полуэмпирического метода для реакций между водородом и фтором. Полученные результаты приведены в табл. 15. Значения энергии в столбце I основаны на предположении о 10%, а в столбце II—о 14% кулоновской энергии.

Таблица 15

Вычисленные и наблюденные энергии активации

Реакция	Наблюдено, *ккал*	Вычислено, *ккал*	
		I	II
$H+F_2=HF+F$	—	5,1	3,3
$H_2+F=HF+H$	8	10,6	6,3
$H_2+F_2=2HF$	>25	50,0	—

Из прямых измерений мало что известно об энергии активации для реакции между водородом и фтором, однако эта энергия, несомненно, велика.

Обсуждение результатов, полученных для реакции между водородом и галоидами. Полученные результаты находят себе интересное приложение в решении вопроса о том, протекает ли реакция типа

$$1)\ H_2 + X_2 = 2HX,$$

где X — галоид, через молекулы галоида или же через свободные атомы. В последнем случае первичным актом является диссоциация

$$2)\ X_2 = 2X,$$

после чего реакция протекает по схеме

$$3)\ H_2 + X = HX + H$$

и

$$4)\ H + X = HX.$$

Энергия активации последней из этих стадий, представляющей собой соединение двух атомов, невелика или равна нулю (стр. 135). При условии, что избыточная энергия удаляется путем тройного столкновения, можно считать, что эта стадия не определяет скорости реакции и потому в дальнейшем рассматриваться не будет.

Рассмотрим реакцию между водородом и иодом. Вычисленная энергия активации для реакции между молекулами (E_1) составляет приблизительно 48 *ккал*, а для реакции, в которой принимают участие атомы иода (E_3), — около 40 *ккал*. Чтобы определить, который из этих двух процессов будет преобладать, необходимо предположить, что при реакции быстро устанавливается стационарное состояние, в котором молекулы и атомы иода находятся в равновесии (стр. 213). Если исходным веществом является молекулярный иод, то *эффективная* энергия активации реакции с участием атомов иода равняется сумме энергии диссоциации на грамм-атом иода, составляющей 17 *ккал*, и энергии E_3. Таким образом,

$$E_{\text{атомн.}} = 40 + 17 = 57\ \textit{ккал}.$$

Следовательно, энергия активации для процесса с атомным иодом значительно больше, чем для процесса, в котором водород реагирует с молекулярным иодом. Поэтому реакция, очевидно, протекает по схеме I.

Интересно отметить, что поскольку энергия активации реакции

$$H + I_2 = HI + I$$

почти равняется нулю (табл. 13), то реакция между атомами водорода и молекулами иода потребовала бы энергии активации только в 51,5 *ккал*,

равной энергии диссоциации водорода. Поэтому в этом частном случае реакция галоида с водородом должна протекать легче через атомы водорода, чем через атомы галоида.

Для реакции водорода с атомным бромом энергия активации равна

$$E_{\text{атомн.}} = 18 + 22{,}6 = 40{,}6\ \textit{ккал},$$

поскольку значение теплоты диссоциации брома составляет 45,2 *ккал* на моль, откуда энергия диссоциации равняется 22,6 *ккал* на грамм-атом. Вычисленное значение энергии активации для реакции между молекулами (E_1) и приведенное выше значение $E_{\text{атомн.}}$ различаются не очень сильно и поэтому можно ожидать, что реакции с молекулярным и атомным бромом протекают одновременно. На опыте было найдено, что преобладает реакция, идущая через атомы брома.

Значения энергии активации для реакции между молекулами H_2 и Cl_2 (E_1), полученные в предположении, что кулоновская энергия составляет 10 или 14%, равны соответственно 54 или 45 *ккал*, в то время как $E_{\text{атомн.}}$ (для реакции $H_2 + Cl$) приблизительно равна $7 + {}^1/_2 \cdot 56{,}8$, т. е. около 36 *ккал*. В этом случае атомная реакция, несомненно, преобладает над реакцией с молекулярным хлором, что действительно подтверждается наблюдениями над фотохимической реакцией водорода с хлором.

Общепринято, что за первичной диссоциацией молекул хлора на атомы под действием света происходит цепная реакция, развивающаяся по следующей схеме:

$$Cl + H_2 = HCl + H$$

и

$$H + Cl_2 = HCl + Cl.$$

Энергия активации второй стадии составляет около 2 *ккал* (стр. 228). Поэтому ясно, что первая стадия должна определять скорость всей реакции. Энергия активации этой стадии была вычислена и составляет около 10 *ккал*, однако истинное значение, вероятно, несколько ниже (см. стр. 224).

Как отмечалось на стр. 138, весьма вероятно существование относительно устойчивой молекулы Cl_3. Рассмотрим теперь возможность участия этой молекулы в качестве носителя цепи в реакции хлора с водородом [31]. Это участие может выразиться в замене стадии $Cl + H_2 = HCl + H$ реакцией

$$Cl_3 + H_2 = Cl_2 + HCl + H.$$

Молекула Cl_3, подобно метастабильной молекуле H_3, имеет, вероятно, линейное расположение атомов. Возможная конфигурация активированного комплекса изображена на рис. 58. Вычисления, сделанные в предположении, что кулоновская энергия составляет 10% энергии связи двухатомных молекул, показывают, что энергия этой системы

на 31 *ккал* больше энергии отдельных молекул. Из сравнения этого результата с результатом, приведенным для реакции водорода с атомным хлором, следует, что молекулы Cl_3 едва ли являются носителями цепи. Отметим, что если бы размеры комплекса Cl — Cl — Cl — H — H несколько изменились, например, если бы расстояние r (Cl — H) было взято равным 1,45 Å и расстояние r(H — H) — 0,90 Å, то энергия активации для реакции между Cl_3 и H_2 снизилась бы до 20,5 *ккал*. Участие комплекса Cl_3 в фотохимической реакции водорода с хлором представляется возможным. Механизм такой реакции с участием Cl_3 неоднократно обсуждался. Однако в этом вопросе пока еще нет единого мнения.

Cl ←1,74→ Cl ←1,74→ Cl ←1,28→ H ←0,76→ H

Рис. 58. Возможные расстояния в линейном активированном комплексе для реакции между Cl_3 и H_2.

Вычисленная энергия активации для реакции между молекулярным водородом и молекулярным фтором составляет 50 *ккал*, и поэтому реакция между H_2 и F_2 не может протекать при обычной температуре. Реакции, идущие через атомы водорода или фтора, а именно

$$H_2 + F = HF + H \quad \text{и} \quad H + F_2 = HF + F,$$

почти не требуют энергии активации. Однако, если в начальном состоянии водород и фтор находятся в виде молекул, то действительные значения энергии активации будут приблизительно равны половине теплоты диссоциации молекулы фтора или водорода, т. е. соответственно 40 или 50 *ккал*. Поэтому реакция между водородом и фтором при обычных температурах, повидимому, будет очень медленной, хотя, если бы в какой-то мере происходило образование атомов водорода или фтора, то можно было бы ожидать возникновения цепной реакции. В виду того, что фтор в других отношениях обладает высокой реакционной способностью, это заключение кажется несколько удивительным; тем не менее известно, что смесь газообразных водорода и фтора при обычных температурах может сохраняться продолжительное время. Взрывы, которые часто происходят спустя несколько минут после смешения, следует приписать каталитическим влияниям, которые ведут к местным перегревам, что может вызвать образование достаточного количества атомов, обусловливающих возникновение цепной реакции [32].

Реакция водорода с хлористым иодом. Реакция водорода с газообразным хлористым иодом

$$2ICl(g) + H_2(g) = I_2(g) + 2HCl(g)$$

несомненно протекает по отдельным стадиям. Предполагается наличие следующих двух стадий:

$$1)\ H_2 + ICl = HI + HCl$$

и

$$2)\ HI + ICl = HCl + I_2,$$

причем первая из них медленная, а вторая — быстрая. Поэтому измеренная теплота активации, равная 34 *ккал*, приписывается первой стадии [33]. Считая, что для каждой из этих реакций мы имеем четырехэлектронную задачу, можно приближенно вычислить их энергии активации, которые оказываются равными соответственно 39 и 41 *ккал*, причем при вычислении предположено, что кулоновская энергия составляет 14% энергии связи. Хотя эти результаты ни в коем случае нельзя считать точными, они все же показывают, что, повидимому, обе стадии протекают со сравнимыми скоростями. Представляется вероятным, что вторая реакция в действительности состоит из двух стадий, а именно

$$3)\ I + ICl = I_2 + Cl$$

и

$$4)\ Cl + HI = HCl + I,$$

причем атомы иода образуются в результате реакции $I_2 \rightleftharpoons 2I$. Вычисления энергии активации показали, что из последних двух стадий стадия (3), повидимому, является наиболее медленной. Ее энергия активации оказалась равной 16 *ккал*. Если к этому значению прибавить половину теплоты диссоциации молекулярного иода, равную 17 *ккал*, то эффективная энергия активации для реакции (2), происходящей по двухстадийному механизму, будет равна 17 + 16 = 33 *ккал*. Хотя это значение все еще не очень сильно отличается от энергии активации первой стадии реакции, тем не менее оно достаточно мало, чтобы сделать вторую стадию в целом более быстрой, чем первая. В самом деле, пусть k_1 и k_2 представляют собой удельные скорости двух бимолекулярных реакций и E_1 и E_2 — их эффективные энергии активации. Тогда в предположении, что эти две бимолекулярные реакции имеют одинаковые факторы частоты, можно написать

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-(E_2 - E_1)/RT}. \tag{30}$$

В рассматриваемом случае $E_2 - E_1$ составляет около 5 *ккал* и, следовательно, при 500° K отношение двух скоростей равно

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{5000/1000} \cong 150.$$

Таким образом, можно ожидать, что вторая стадия, согласно предыдущим вычислениям, будет почти в 150 раз более быстрой, чем первая.

При помощи поверхности потенциальной энергии в пространстве связей (стр. 126) была подробно теоретически изучена реакция [34].

$$H_2 + ICl = HI + HCl,$$

причем вычисления производились как для 17, так и для 20% кулоновской энергии. Результаты приводятся ниже, в табл. 16. Размеры и моменты инерции активированного комплекса приведены в той же таблице.

Таблица 16

Междуатомные расстояния и моменты инерции активированного комплекса

Доля кулоновской энергии, %	H—H r_1 (Å)	I—Cl r_2 (Å)	H—Cl r_3 (Å)	H—I r_4 (Å)	H—Cl r_5 (Å)	H—I r_6 (Å)	$A\cdot10^{40}$ г.см²	$B\cdot10^{40}$ г.см²	$C\cdot10^{40}$ г.см²
17	0,803	2,34	1,60	2,26	2,21	2,48	254,9	7,7	264,6
20	0,791	2,35	1,56	2,37	2,17	2,55	264,2	10,0	274,2

Значения шести частот нормальных колебаний (пяти действительных и одной мнимой) были получены методом, описанным на стр. 130. Эти значения, а также классическая энергия активации E_c, приведены в табл. 17. Здесь же приведены значения энергии активации с поправкой на нулевую энергию E_0.

Таблица 17

Частоты нормальных колебаний и энергии активации

Доля кулоновской энергии, %	ν_1, см⁻¹	ν_2, см⁻¹	ν_3, см⁻¹	ν_4, см⁻¹	ν_5, см⁻¹	ν_6, см⁻¹	E_c, ккал	E_0, ккал
17	4391	1580	1426	481	435	1128*i*	32,8	37,9
20	4696	1522	1344	550	442	933*i*	24,9	30,3

Энергии активации при температуре опыта (500° К) можно вычислить по методу, описанному на стр. 196. Они равны соответственно 36,6 и 29,0 *ккал*. Если рассматриваемая стадия действительно является наиболее медленной стадией реакции между водородом и газообразным хлористым иодом, то экспериментальная энергия активации, составляющая около 34 *ккал*, находится в согласии с результатами вычислений, основанных на полуэмпирическом методе.

Выражение для константы скорости реакции между H_2 и ICl будет аналогично выражению (29), где индексы 1 и 2 относятся соответственно к H_2 и ICl. Это уравнение можно переписать в виде:

$$k = \varkappa\left(\frac{m_\ddagger}{m_1 m_2}\right)^{3/2}\cdot\frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma_\ddagger}\cdot\frac{(ABC)^{1/2}}{I_1 I_2}\cdot\frac{h^3}{8\pi^2 kT}\times$$

$$\times\frac{\prod^{5}(1-e^{-h\nu_\ddagger/kT})^{-1}}{(1-e^{-h\nu_1/kT})^{-1}(1-e^{-h\nu_2/kT})^{-1}}e^{-E_0/RT}. \quad (31)$$

В табл. 18 приведены значения фактора частоты A, полученные по уравнению

$$k = Ae^{-E/RT}\ \text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек.}^{-1}, \quad (32)$$

причем k вычислялось по уравнению (31), а для E принимались приведенные выше значения. Здесь же приведены значения A, полученные из измеренных значений удельной скорости и энергии активации.

Таблица 18

Вычисленные и наблюденные факторы частоты

Температура, °K	$A_{набл.}$	$A_{выч.}$ E=36,6 *ккал*	$A_{выч.}$ E=29,0 *ккал*
478	$1{,}64\cdot10^{15}$	$4{,}11\cdot10^{12}$	$4{,}30\cdot10^{12}$
503	$1{,}49\cdot10^{15}$	$4{,}16\cdot10^{12}$	$4{,}17\cdot10^{12}$
513	$1{,}60\cdot10^{15}$	$4{,}09\cdot10^{12}$	$4{,}21\cdot10^{12}$

Из таблицы видно, что вычисленные константы скорости меньше экспериментальных приблизительно в 350 раз. Это расхождение может быть обусловлено ошибкой в значениях частот колебаний, приведенных в табл. 17. Если бы наименьшие из значений частот в действительности были еще меньше, то получилось бы лучшее совпадение факторов A с опытом, причем энергии активации остались бы почти без изменения. Однако существенно напомнить, что экспериментальные данные для A и E основываются на изучении реакции водорода с хлористым иодом, приводящей к образованию иода и хлористого водорода, причем предполагается, что измеренная скорость относится к реакции, ведущей к образованию иодистого и хлористого водорода. Так как обе стадии полной реакции могут протекать со скоростями одного порядка, то нет уверенности в том, что измеренные значения действительно относятся непосредственно к обсуждаемой реакции, для которой делались вычисления.

РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ С ГАЛОИДАМИ

Реакции этилена с галоидами [35]. В химии важную роль играют реакции, в которых молекула галоида присоединяется или отнимается от двойной связи, как, например, в случае разложения иодистого этилена

$$C_2H_4I_2 = C_2H_4 + I_2.$$

Многие из них были изучены экспериментально и представляют собой интересный материал для кинетики реакций.

Для определения энергии активации реакции разложения иодистого этилена удобно рассмотреть обратный процесс, т. е. реакцию присоединения иода к двойной связи. Если обозначить через E_1 энергию активации прямой реакции, а через E_2 — обратной, то разность между ними равна теплоте реакции (стр. 18), причем бо́льшая энергия активации соответствует эндотермической реакции. Если прямые термохимические данные для теплоты реакции отсутствуют, то приближенное значение последней можно получить, пользуясь энергиями отдельных связей данных молекул.

В упрощенном виде реакцию между этиленом и иодом можно рассматривать как присоединение молекулы иода к двойной углеродной связи

$$\begin{matrix} \vee & & \vee \\ C & I & C-I \\ \| + & | \rightarrow & | \\ C & I & C-I. \\ \wedge & & \wedge \end{matrix}$$

Следовательно, расчет данной реакции можно свести к решению четырехэлектронной задачи. Для упрощения будем приближенно принимать, что все электроны являются s-электронами, которые не дают направленных связей.

Два углеродных атома в течение всей реакции остаются связанными, причем в начале реакции связь между ними является двойной, а в конце— простой. Поэтому в процессе реакции междуатомное расстояние С — С должно измениться. Однако для упрощения вычислений будем предполагать, что расстояние между углеродными атомами остается постоянным и равняется среднему значению расстояний простой и двойной связей, а именно 1,46 Å. Если принять, что в активированном состоянии расстояние С — С будет иметь приблизительно такое же значение, то это не приведет к значительной ошибке в энергии активации, хотя поверхность потенциальной энергии в других точках может оказаться несколько искаженной.

Предположим теперь, что молекула иода, расположенная в одной плоскости со связью С — С, приближается к ней симметрично по отношению к углеродным атомам, как это показано на рис. 59. В начале

расстояние r_2 представляет собой нормальное междуатомное расстояние в молекуле иода, равное 2,66 Å, а значение r_1 будет велико. В течение реакции расстояние r_1 между связями С — С и I — I уменьшается до нормального значения длины связи С — I, равного 2,10 Å, в то время как r_2 возрастает до 2,86 Å. При указанных выше упрощениях можно вычислить изменение потенциальной энергии данной четырехэлектронной системы в зависимости от изменения двух параметров r_1 и r_2. Таким образом, для реакции, как обычно, можно построить потенциальную поверхность и определить свойства активированного комплекса.

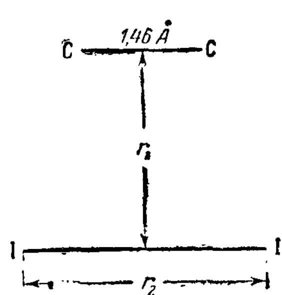


Рис. 59. Присоединение молекулы брома к двойной связи С—С.

В табл. 19 приведены найденные таким образом значения энергии активации E_2 для реакции этилена с иодом. В таблице приведены также значения энергии активации для обратной реакции (E_1), т. е. для разложения иодистого этилена на этилен и молекулу иода, полученные путем сложения E_2 с теплотой реакции. Аналогичные вычисления были сделаны для реакций присоединения к двойной связи молекулярного брома и хлора. Соответствующие им энергии активации также приведены в табл. 19. Во всех случаях предполагается, что кулоновская энергия составляет 14% полной энергии связей С — С и С — X, где X — атом галоида. Константы в уравнении Морзе были взяты из спектроскопических данных для этих связей.

Таблица 19

Энергии активации реакций этилена с галоидами

Реакция	E_1, *ккал*	E_2, *ккал*
$C_2H_4I_2 = C_2H_4 + I_2$	30,0 (36)	22,4
$C_2H_4Br_2 = C_2H_4 + Br_2$	50,2	24,4 (30)
$C_2H_4Cl_2 = C_2H_4 + Cl_2$	80,4	25,2

В скобках приведены два приближенных экспериментальных значения энергии активации. Согласие с опытом, как видно из таблицы, довольно хорошее, и его можно было бы искусственно улучшить, изменив соответствующим образом долю кулоновской энергии.

Каталитическое действие атомов галоидов [36]. Наряду с рассмотренными выше реакциями интересно рассмотреть каталитическое разложение иодистого этилена в присутствии атомов иода, которое, как известно, также играет важную роль.

При диссоциации молекул иода образуются атомы иода, а затем реакция протекает через следующие стадии:

$$1)\ I + C_2H_4I_2 = C_2H_4I + I_2,$$
$$2)\ C_2H_4I = C_2H_4 + I,$$

в которых иодистый этилен разлагается и атомы иода регенерируются. Можно считать, что вторая из этих стадий протекает настолько быстро, что скорость каталитического разложения определяется первой стадией. Полная энергия активации всего процесса, как и в случае реакции водорода с галоидом, равняется сумме половины теплоты диссоциации молекулярного иода и энергии активации той стадии, которая определяет общую скорость.

Чтобы вычислить энергию активации реакции (1), удобно рассмотреть обратный процесс, который можно упростить следующим образом.

-C I———I
|←— r_1 —→|←— r_2 —→|

Рис. 60. Приближение молекулы иода к атому углерода, имеющему неспаренный электрон.

Будем рассматривать радикал $CH_2I \cdot \overset{|}{C}H_2$ как молекулу, у которой один углеродный атом имеет неспаренный электрон. Тогда расчет реакции с молекулярным иодом можно свести к решению трехэлектронной задачи. Пусть молекула иода приближается к атому углерода вдоль прямой, соединяющей ядра иода, как показано на рис. 60. Вначале расстояние r_2 равняется нормальному расстоянию I—I, а r_1 велико. По мере течения реакции r_1 становится равным длине простой связи C—I, а r_2 несколько увеличивается. При помощи полуэмпирического метода, в предположении, что 14% энергии связи составляют кулоновскую энергию, была построена поверхность потенциальной энергии и обычным путем вычислена энергия активации. Полученные значения энергии активации для прямой (E_1) и обратной (E_2) реакций приведены в табл. 20 наряду с энергиями активации для соответствующих

Таблица 20

Энергии активации для реакций радикалов C_2H_4X *с галоидами*

Реакция	E_1, *ккал*	E_2, *ккал*	E_a, *ккал*
$C_2H_4I + I_2 = C_2H_4I_2 + I$	1,8	10,4	28,0 (30)
$C_2H_4Br + Br_2 = C_2H_4Br_2 + Br$	2,3	22,4	45,0
$C_2H_4Cl + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + Cl$	3,0	24,6	53,0

реакций с бромом и хлором. *Эффективные* энергии активации для атомных реакций, полученные путем сложения энергии активации E_2 и половины теплоты диссоциации молекулы иода, приведены в столбце „E_a".

В скобках приведено приближенное экспериментальное значение энергии активации для реакции с участием иода, которое хорошо согласуется с вычисленным значением.

На основании табл. 19 и 20 в любом частном случае можно предсказать, будет ли происходить разложение галоидного этилена по мономолекулярному механизму, т. е. будет ли иметь место прямое разложение, для которого энергия активации E_1 приведена в табл. 19, или же будет преобладать каталитическое разложение при помощи атомов галоида, имеющее энергию активации E_a, приведенную в табл. 20.

В случае иодистого этилена соответствующие вычисленные значения энергии активации, а именно: 30,0 и 28,0 *ккал*, настолько близки, что можно ожидать одновременного осуществления двух механизмов в одной и той же области температур, что и было подтверждено экспериментально.

Для разложения бромистого этилена невозможно точно предсказать механизм реакции. Вычисленная энергия активации для каталитического разложения составляет 45 *ккал* и для мономолекулярного разложения — 50 *ккал*. Можно ожидать, что первая реакция будет иметь предпочтение, однако не исключено, что обе реакции могут протекать одновременно.

В случае хлористого этилена положение является более определенным. Энергия активации для каталитической реакции составляет 53 *ккал*, а для мономолекулярного разложения — 80 *ккал*. Отсюда следует, что должна преобладать каталитическая реакция. Ввиду относительно высокой энергии активации реакция будет протекать с измеримой скоростью только при температуре не ниже 700° К. Из данных табл. 19 и 20 можно видеть, что бромистый этилен должен иметь заметную скорость разложения при более низкой температуре, а иодистый этилен при еще более низкой температуре, что действительно было подтверждено экспериментально.

Присоединение трехатомных молекул галоида к двойной связи [37]. Было сделано предположение, что бромирование коричной кислоты в растворе четыреххлористого углерода под действием света происходит по следующей схеме: после первичной фотохимической реакции разложения брома

$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br$$

происходят термические реакции:

$$Br + Br_2 = Br_3$$

и

$$Br_3 + C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot COOH = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH + Br.$$

Некоторые указания на энергию активации последней стадии, повидимому определяющей скорость всего процесса, можно получить из рассмотрения общей схемы присоединения молекулы Br_3 к системе связей $—C=C—$. Этот случай можно рассматривать как пятиэлектронную задачу. Поверхность потенциальной энергии упрощается, если предположить, что линейная молекула Br_3 находится в одной плоскости с системой $—C=C—$ (рис. 61). Как и в случае присоединения молекулы галоида (стр. 242), естественно предположить, что расстояние между двумя атомами углерода постоянно и равняется 1,46 Å. Реакция между Br_3 и связью $C=C$ сопровождается уменьшением r_1 и возрастанием r_2. Таким образом, поверхность потенциальной энергии будет функцией двух параметров. В предположении, что 14% энергии связи являются кулоновской, энергия активации рассматриваемого процесса была вычислена равной 35,6 *ккал*. Таким образом реакция между Br_3 и этиленом, вероятно, требует энергии активации около 36 *ккал*; это значительно больше, чем энергия активации присоединения Br_2 к этилену, значение которой приведено в табл. 19. Поэтому невероятно, чтобы молекулы Br_3 могли принимать заметное участие в бромировании этилена.

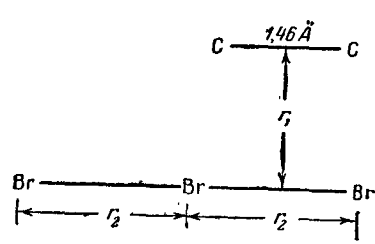


Рис. 61. Приближение молекулы Br_3 к двойной связи.

Хотя результаты исследований реакций присоединения Br_3 и Br_2 к двойной связи и нельзя целиком перенести на реакцию бромирования коричной кислоты в растворе, тем не менее можно думать, что различия энергий активации для присоединения Br_3 и Br_2 будут одного порядка. Поэтому можно считать, что в действительности реакция соединения коричной кислоты с Br_3 не идет. Более вероятным механизмом является образование атомов брома при первичной фотохимической стадии, после чего реакция протекает по схеме

$$Br + C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH = C_6H_5\cdot CHBr\cdot \overset{|}{C}H\cdot COOH$$

и

$$C_6H_5\cdot CHBr\cdot \overset{|}{C}H\cdot COOH + Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot COOH + Br.$$

Энергия активации первой стадии, несомненно, должна быть мала, так как эта стадия является реакцией присоединения, а энергию активации второй стадии можно принять равной энергии активации реакции

$$C_2H_4Br + Br_2 = C_2H_4Br_2 + Br,$$

которая равняется всего 2,3 *ккал* (см. табл. 20).

Вычисления, аналогичные описанным для Br_3, были сделаны для реакций присоединения к двойной связи молекул Cl_3 и I_3. Полученные результаты приведены в табл. 21.

Таблица 21

Энергии активации для реакций этилена с трехатомными молекулами галоидов

Реакция	*E, ккал*
$C_2H_4 + I_3 = C_2H_4I_2 + I$	29,7
$C_2H_4 + Br_3 = C_2H_4Br_2 + Br$	35,6
$C_2H_4 + Cl_3 = C_2H_4Cl_2 + Cl$	48,2

Отсюда следует, что при присоединении галоида к двойной связи реакция с трехатомной молекулой ни в одном случае не будет превалировать над реакцией с двухатомной молекулой галоида.

Присоединение галоидов к сопряженным двойным связям [38]. Хорошо известно, что реакция между двухатомной молекулой и молекулой с системой сопряженных двойных связей приводит преимущественно к присоединению в положение 1-4, а не в положение 1-2 или 3-4:

$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH_2}+X_2 \rightarrow CH_2X-CH=CH-CH_2X.$$

В органической химии были предложены различные объяснения этого явления [39]. Можно было думать, что вычисления энергии активации для присоединения в положения 1-4 и 1-2 позволят пролить свет на этот вопрос.

Валентный угол между простой и двойной связями углеродного атома составляет 125°16′, но так как имеется возможность свободного вращения вокруг простой связи, соединяющей атомы 2 и 3, то точная конфигурация системы сопряженных двойных связей неизвестна. Предположим, что цепь из углеродных атомов находится в наиболее благоприятном состоянии для присоединения двух атомов, например брома, в положение 1-4. А именно, будем предполагать, что четыре атома углерода находятся в одной плоскости, и атомы 1 и 4 лежат по одну сторону от прямой, соединяющей атомы 2 и 3, как это показано на рис. 62. Будем также предполагать, что расстояние $C—C$ имеет заданное значение, равное 1,46Å, а валентный угол попрежнему равен 125° и молекула брома расположена симметрично по отношению к системе сопряженных двойных связей, и поэтому конфигурация, как и в предыдущем случае,

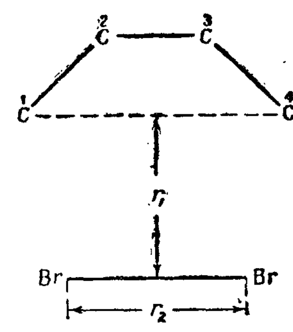


Рис. 62. Присоединение молекулы брома к 1-4 атомам углерода.

зависит только от двух координат r_1 и r_2. Сначала расстояние r_1 велико, а r_2 имеет нормальное значение междуатомного расстояния в молекуле брома, равное 2,28 Å. При протекании реакции r_1 уменьшается, в то время как r_2 возрастает, пока расстояние C—Br не станет равным расстоянию, соответствующему простой связи (1,91 Å).

Рис. 63. Присоединение молекулы брома к 1-4 атомам углерода (точками показаны электроны, учетом которых можно ограничиться при расчете реакции).

Если, как и в других случаях, при вычислении потенциальной энергии пренебречь влиянием всех электронов, за исключением непосредственно относящихся к реакции, то получим два возможных распределения шести электронов, изображенных на рис. 63. Пáры углеродных атомов 1-2, 2-3 и 3-4 в каждом случае соединены добавочной парой электронов, которые на рисунке не показаны, так как их положение в течение реакции, по всей вероятности, не изменится. Если принять, что рассматриваемые электроны являются *s*-электронами и, следовательно, их плотности имеют сферическую симметрию, то, распространяя на этот случай метод, примененный к системе четырех электронов (гл. II), можно вычислить потенциальную энергию данной системы.

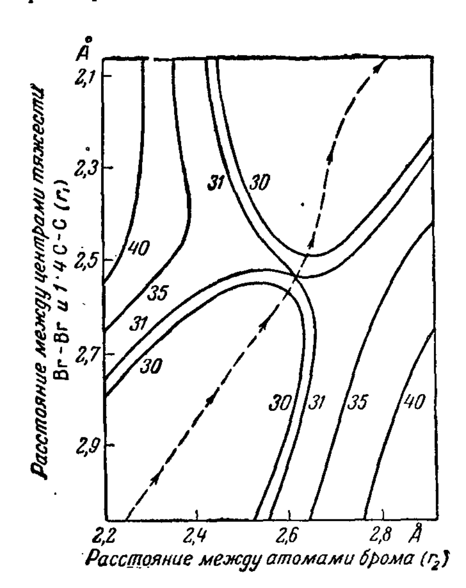


Рис. 64. Поверхность потенциальной энергии для присоединения молекул брома к 1-4 атомам углерода *(Эйринг, Шерман* и *Кимбал).*

На рис. 64 изображена полученная таким образом поверхность потенциальной энергии для реакций присоединения брома к системе сопряженных двойных связей в положении 1-4, причем предположено, что кулоновская энергия составляет 14% энергии связи. Путь реакции обозначен стрелкой, и энергия активации, как видно из рисунка, составляет около 31 *ккал*.

Если молекула брома, приближаясь к четырем атомам углерода, не будет находиться с ними в одной плоскости, как это было предположено выше, то энергия активации будет больше. Например, если молекула брома приближается по линии, перпендикулярной к этой плоскости, то вычисленная энергия активации будет равна 65 *ккал*, а если она приближается по линии, составляющей с плоскостью угол в 109°, то энергия активации будет равна 40 *ккал*. Таким образом, активированный комплекс, в котором все шесть атомов находятся в одной плоскости, имеет наименьшую потенциальную энергию, и, следовательно, бóльшая часть молекул брома или других двухатомных молекул будет давать с системой сопряженных двойных связей активированный комплекс именно такой конфигурации.

Присоединение водорода в положение 1-4 было рассмотрено таким же образом, и вычисленная энергия активации оказалась равной 64 *ккал*.

Энергия активации для присоединения в положение 1-2 была получена таким же путем, причем предполагалось, что приближающаяся молекула расположена в плоскости четырех углеродных атомов, как это показано на рис. 65. Потенциальную энергию снова можно представить как функцию только двух переменных. Энергия активации для присоединения брома оказалась равной 42 *ккал*, а водорода — 82 *ккал*. Как и в других случаях, если молекула приближается к системе четырех углеродных атомов по какому-нибудь другому направлению, то потенциальная энергия активированного состояния имеет более высокое значение.

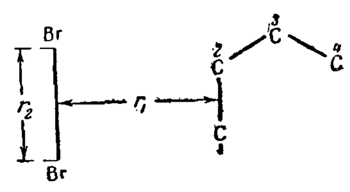


Рис. 65. Присоединение молекулы брома к 1-2 атомам углерода.

Из сравнения вычисленных энергий активации для присоединения в положения 1-4 и 1-2 следует, что первая реакция, как и надо было ожидать, будет протекать быстрее, чем вторая. Однако необходимо отметить, что энергии активации для реакции присоединения брома составляют от 30 до 40 *ккал*, и, следовательно, гомогенная реакция при обычных температурах должна протекать очень медленно. В действительности присоединение протекает быстро, что указывает на каталитический характер реакции. В самом деле, экспериментально было найдено, что реакция между газообразным бромом и бутадиеном происходит в основном на поверхности реакционного сосуда [40]. Подробное исследование потенциальных энергий для возможных поверхностных реакций является очень сложным. Из тех приближенных расчетов, которые до сих пор предпринимались в этой области, к сожалению, нельзя сделать никаких определенных заключений.

Присоединение к бензолу [41]. При исследовании реакции между водородом и бензолом

$$C_6H_6 + H_2 = C_6H_8$$

следует учитывать восемь электронов, а именно: два электрона двух водородных атомов и шесть нелокализованных электронов углеродных атомов бензольного кольца. Вековое уравнение для восьмиэлектронной задачи будет четырнадцатого порядка, однако в данном случае, вследствие симметрии, оно упрощается и приводится к двум уравнениям четвертого и десятого порядка. Для определения потенциальной энергии активированного состояния необходимо решить второе из этих уравнений.

Предположим, что молекула водорода приближается к молекуле бензола под таким углом к плоскости ее кольца, который равняется углу между этой плоскостью и каждой из новых связей C — H в образующемся веществе, т. е. в 1,2-дигидробензоле. Расстояние между атомами углерода в продолжение всей реакции будем предполагать постоянным. В течение реакции расстояние r_1 уменьшается, а расстояние r_2 увеличивается (рис. 66). Для вычисления различных интегралов, необходимых для решения этой задачи, воспользуемся уравнением Морзе, причем будем предполагать, что каждый из этих интегралов зависит только от расстояния между теми двумя атомами, взаимодействие которых он описывает. В предположении, что кулоновская энергия составляет 14% энергии связи двухатомной молекулы, для энергии активации получается значение в 95 *ккал*. Однако этот результат является совершенно неправдоподобным, так как согласно таким же вычислениям получается, что конечное состояние, т. е. 1,2-дигидробензол на 85 *ккал* менее устойчив, чем бензол, т. е. для реакции $C_6H_6 + H_2$ расчет дает $\Delta H = +85$ *ккал*, в то время как из термохимических данных известно, что, наоборот, дигидробензол несколько более устойчив, чем бензол.

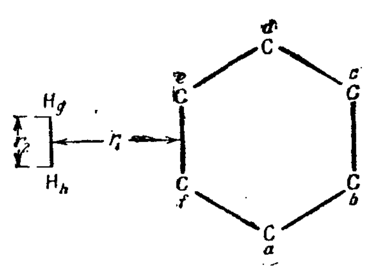


Рис. 66. Присоединение молекулы водорода к бензолу.

Разница между наблюдаемой теплотой образования и вычисленной на основе аддитивной схемы из энергии отдельных связей, повидимому, обусловлена пренебрежением резонансной энергией. При вычислении этой энергии обычно пренебрегают всеми обменными интегралами, за исключением тех, которые передают взаимодействие соседних атомов. Поэтому можно предположить, что и в рассматриваемом случае удастся получить удовлетворительное согласие с опытом, если сделать подобное приближение. Полагая, что обменные интегралы для любой пары электронов, за исключением принадлежащих двум соседним связанным атомам, равны нулю, т. е. учитывая только обменные интегралы *ab*, *bc*, *cd*, *de*, *ef*, *fa*, *eg*, *fh* и *gh* (рис. 66), для ΔH получаем значение 26 *ккал*, которое намного ближе к экспериментальному значению. Если энергию связи C — H немного увеличить, то совпадение будет еще лучше. Хотя пренебрежение взаимодействием несоседних атомов и приводит к удовлетворительному результату при вычислении разности энергий начального и конечного состояний (ΔH), но этот способ оказывается неприменимым для расчета всей поверхности потенциальной энергии, так как он дает для энергии активации значение в 36 *ккал*, которое слишком мало. В самом деле, это значение меньше, чем энергия активации гидрогенизации этилена, равная 43 *ккал*, в то время как эта реакция протекает быстрее, чем реакция между водородом и бензолом. Кроме того, если бы энергия активации действительно равнялась 36 *ккал*, то скорость гомогенной реакции была бы значительной даже при температурах меньше 500° K, на самом же деле, для того чтобы реакция протекала в температурах 500 — 550° K, необходимо применение катализатора [42].

Другой возможный путь вычисления энергии активации, который представляется довольно естественным, состоит в пренебрежении всеми обменными интегралами, передающими взаимодействие несоседних атомов, за исключением интегралов *eh* и *fg* [43]. По этому способу энергия активации получается равной около 80 *ккал*, а для ΔH получается сравнительно низкое значение.

Можно было бы предположить, что столь же хорошее совпадение с опытом получится, если полностью пренебречь электронами *a*, *b*, *c* и *d*, так, чтобы система состояла только из четырех электронов. В этом случае рассматриваемая реакция будет аналогична реакции между этиленом и водородом, но, как было отмечено выше, эта реакция намного быстрее, чем реакция гидрогенизации бензола, и имеет отличный от нее тепловой эффект. Поэтому можно считать, что наилучшее совпадение с опытом получается, если наряду с обменными интегралами, передающими взаимодействие соседних атомов, учитывать интегралы *eh* и *fg*, которыми, конечно, нельзя пренебрегать.

Рис. 67. Обменная реакция между атомом водорода и метаном.

РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Реакция обмена водорода [44]. В обменной реакции типа

$$H + CH_4 = CH_4 + H$$

приближающийся атом водорода соединяется с атомом углерода, вытесняя из первоначальной молекулы метана один из ее водородных атомов. Эта реакция схематически изображена на рис. 67, где r_1 означает расстояние между приближающимся водородным атомом и атомом углерода, а r_2 — расстояние между углеродом и вытесняемым атомом водорода. Валентный угол между разрываемой связью C — H и любой другой связью обозначен через θ. Из соображений симметрии

следует, что этот угол будет одинаковым для всех трех возможных случаев. В начале реакции r_1 велико, а r_2 имеет нормальное значение длины связи С — Н. По окончании реакции, наоборот, r_2 становится большим, а r_1 приобретает нормальное значение длины связи С — Н. При расчете этой реакции можно принимать во внимание только три электрона: один — от атома углерода и два — от двух атомов водорода, принимающих непосредственное участие в реакции.

Поверхность потенциальной энергии была вычислена как функция r_1, r_2 и θ. Предполагалось, что 10% энергии связи Н — Н составляет кулоновская (аддитивная) и что обменная энергия связи С — Н зависит от угла θ. Значения последней энергии были вычислены при помощи интегралов, предложенных Ван-Флеком [45]. Однако зависимость

Исходное состояние — Активированное состояние — Конечное состояние

Рис. 68. Механизм инверсии в обменной реакции между атомом водорода и метаном.

кулоновской энергии от расстояния С — Н при любом заданном значении θ предполагалась такой же, как и зависимость полной энергии связи С — Н, определяемой кривой Морзе*. Вычисленная энергия активации реакции оказалась равной 37 *ккал*. Как и следовало ожидать, активированное состояние имеет симметричную конфигурацию, причем

$$r_1 = r_2 = 1{,}30\ \text{Å},$$

а угол $\theta = 90°$. Повидимому, процесс происходит так, что когда атом H_α приближается к атому С и атом H_β начинает от него отходить, остальные три водородных атома устанавливаются в одной плоскости, как это показано на рис. 68. Активированное состояние соответствует моменту, когда атомы H_α и H_β находятся на одинаковых расстояниях от атома углерода, а три других атома водорода находятся в одной плоскости с ним.

Реакции инверсии[46]. Вычисления, сделанные для инверсии метана, можно применить к рацемизации оптически активных иодистых алкилов, например RR′R″CI, при помощи атомов иода в газовой фазе. Механизм процесса состоит в том, что атом иода приближается к иодистому алкилу, аналогично тому, как атом водорода — к молекуле

* При этом D в уравнении Морзе принималось равным 2,64 э. в. (см. *Voge* [45], что составляет больше половины энергии связи С — Н. (*Прим. ред.*)

метана на рис. 68, и при этом образуется симметричный активированный комплекс, у которого радикалы R, R′ и R″ находятся в одной плоскости с центральным атомом углерода, причем два атома иода расположены симметрично относительно этой плоскости. Так как вероятность вытеснения каждого из этих двух атомов будет одинаковой, то половина активированных комплексов будет возвращаться в первоначальное состояние, а другая половина будет инвертироваться. Если первоначальная молекула RR′R″CI была оптически активна, то в результате реакции получается рацемизированное вещество, так как инверсия может происходить в одинаковой степени как с *d*-, так и с *l*-формой.

Легко видеть, что энергия активации для инверсии будет зависеть от прочности связи, образующейся между приближающимися атомами иода и центральным атомом углерода. В самом деле, активированное состояние можно рассматривать как плоский радикал CR_3 или CH_3, по обе стороны которого расположены два атома иода или два других атома. Так как плоская конфигурация для свободного радикала является устойчивой, то потенциальная энергия будет зависеть, главным образом, от свойств атомов, участвующих в обмене. Один из них будет притягиваться к центральному атому углерода, а другой — отталкиваться от него. Энергия, необходимая для этого процесса, конечно, зависит от прочности связи С — I или, в случае инверсии метана, от прочности связи С — Н. В грубом приближении можно предположить, что энергия активации для реакции инверсии прямо пропорциональна энергии этой связи. Так как энергия активации для инверсии метана составляет около 37 *ккал*, а энергии связей С — Н и С — I равны соответственно 100 и 40 *ккал*, то для оптической инверсии молекулы RR′R″CI при помощи атомов иода энергия активации составит около $37 \cdot \frac{40}{100}$, т. е. 15 *ккал*. Экспериментальные значения составляют от 14 до 18 *ккал*, что находится в хорошем согласии с вычислениями.

Следует заметить, что наряду с предложенным выше механизмом инверсии возможен также другой механизм, при котором образуется свободный радикал, а именно

$$d\text{-RR'R''CI} + \text{I} = \text{RR'R''C}\cdot + \text{I}_2,$$

после чего происходит реакция

$$\text{RR'R''C}\cdot + \text{I}_2 = l\text{-RR'R''CI} + \text{I}.$$

Скорость всей реакции определяется, вероятно, первой стадией, энергию активации которой можно вычислить следующим образом. Так как при этой реакции происходит разрыв связи С — I, требующий 40 *ккал*, и последующее образование связи I — I, при котором освобождается 34 *ккал*, то тепловой эффект этого эндотермического процесса равняется 6 *ккал*. Учитывая кроме того, что истинная энергия

активации реакции между молекулой и атомом, например, реакции $H_2 + H$ или $H_2 + Cl$, составляет около 8 *ккал*, для энергии активации реакции между *d*-RR'R"Cl и атомами иода получим значение около 14 *ккал*. Таким образом, в этом частном случае реакция действительно может протекать через свободные радикалы.

Реакции углеводородов с водородом [47]. Поверхность потенциальной энергии для реакции

$$H + CH_4 = CH_3 + H_2$$

рассматривалась выше в связи с возможностью существования устойчивого комплекса CH_5 (стр. 138). Ниже будут даны дополнительные сведения по этому вопросу, а сейчас рассмотрим энергию активации приведенной реакции.

Предположим, что молекула метана и атом водорода расположены, как показано на рис. 69. Реакцию между ними можно рассматривать как взаимодействие трех электронов: один электрон от атома углерода и по одному — от каждого из двух атомов водорода, изображенных слева от углерода (H_α и H_β). Если для каждого значения r_1 и r_2 выбирать такое значение валентного угла θ, которое соответствует минимуму энергии, то поверхность потенциальной энергии можно выразить как функцию только этих двух координат. Вычисления показывают, что активированный комплекс имеет следующие размеры, $r_1 = 1{,}40$ Å, $r_2 = 1{,}17$ Å и $\theta = 105°$. При тех же предположениях, как и на стр. 252, относительно доли кулоновской энергии, можно показать, что энергия активированного состояния будет на 9,5 *ккал* больше, чем для начального состояния. Можно ожидать, что вследствие разницы нулевых энергий связей C—D и C—H в активированном состоянии энергия активации реакции

Рис. 69. Модель реакции между атомным водородом и метаном.

$$D + CH_4 = CH_3 + HD$$

будет приблизительно на 1 *ккал* больше этого значения. При исследовании различных реакций, скорость которых, несомненно, определяется рассматриваемой стадией, было установлено, что их энергия активации равна 13 ± 2 *ккал*, что находится в хорошем согласии с вычисленным выше значением.

Реакция, обратная рассмотренной выше, т. е.

$$CH_3 + H_2 = CH_4 + H,$$

изучалась многими исследователями. Для ее энергии активации было найдено значение 11 ± 2 *ккал* [48]. Это означает, что теплота реакции должна лежать между 0 и 6 *ккал*. Теоретическое значение, полученное из поверхности потенциальной энергии, составляет 7,4 *ккал*.

Реакция между атомами дейтерия и этаном при обычных температурах сопровождается образованием больших количеств дейтерометанов [49]. Было предположено, что первоначальной стадией процесса является реакция

$$D + CH_3 \cdot CH_3 = CH_3D + CH_3,$$

аналогичная реакции типа инверсии, рассмотренной выше для метана. В этом случае атом дейтерия приближается к одной из метильных групп этана и вытесняет другую метильную группу. Так как прочность связи C—C несколько меньше, чем прочность связи C—H, то энергия активации этой реакции должна равняться, по крайней мере, 30 *ккал*. Однако экспериментальное значение составляет 7,2 *ккал*, и механизм реакции здесь, повидимому, другой.

Возможно, что первой стадией [50] является реакция

$$D + CH_3 \cdot CH_3 = CH_3 \cdot CH_2 + HD,$$

которая аналогична реакции

$$H + CH_3 \cdot H = CH_3 \cdot + H_2,$$

энергия активации которой, согласно приведенным выше вычислениям, равняется 95 *ккал*. Последующие стадии, в которых принимают участие атомы или радикалы, требуют, вероятно, небольших энергий активации.

Для объяснения некоторых интересных явлений, наблюдаемых при *орто-пара*-превращениях водорода, а также при обменной реакции водорода с дейтерием в присутствии паров воды, аммиака или метана [51], можно воспользоваться гипотезой о существовании относительно устойчивого комплекса $CH_3—H—H$ (стр. 138). Вода или аммиак незначительно уменьшают скорость орто-пара-превращения водорода, происходящего под влиянием возбужденных атомов ртути при обычной температуре, однако реакция значительно замедляется метаном при температуре выше 150°C. Можно думать, что метан удаляет из системы значительное количество атомов водорода. Так, при 238°C метан, повидимому, в восемь раз уменьшает концентрацию атомов водорода по сравнению с концентрацией в отсутствие углеводорода. Поэтому, возможно, что метан действует на рекомбинацию атомов водорода как катализатор, согласно реакции

$$H + CH_4 = CH_3 — H — H,$$

вслед за которой происходит реакция

$$CH_3 — H — H + H = CH_4 + H_2$$

или реакция

$$2CH_3 — H — H = 2CH_4 + H_2.$$

Прежде чем сможет образоваться комплекс $CH_3—H—H$, система должна пройти через энергетический барьер, высота которого равна приблизительно 10 *ккал* (см. рис. 40, стр. 139), и этим объясняется, почему влияние метана становится заметным при 150° С и возрастает с повышением температуры. Однако при 280° С эффект достигает максимума и при дальнейшем повышении температуры понижается. Такой результат не является неожиданным, так как связь между метаном и атомом водорода сравнительно слабая, и при не очень высоких температурах равновесие будет сдвинуто в сторону диссоциации.

Интересно отметить, что низкая концентрация водородных атомов при фотохимическом разложении аммиака приписывалась образованию радикала NH_4 [52]. Было установлено, что если бы это действительно происходило, то четыре водородных атома в этом комплексе не могли бы быть равноценными, так как в присутствии атомов дейтерия обменной реакции не происходит [53]. Поэтому представляется вероятным, что образуется комплекс $NH_2—H—H$, аналогичный комплексу $CH_3—H—H$. Ввиду того, что связи $C—H$ и $N—H$ имеют близкие значения энергий и междуатомных расстояний, возможно, что при помощи вычислений, аналогичных тем, которые привели к заключению об устойчивости комплекса $CH_3—H—H$, можно показать и устойчивость комплекса $NH_2—H—H$.

Соединение свободных радикалов и диссоциация этана [54]. Скорость образования этана из метильных радикалов можно вычислить при помощи теории абсолютных скоростей реакций по способу, аналогичному примененному для реакций между молекулой водорода и молекулярным ионом водорода (стр. 135). Как было сказано в гл. III (стр. 220), кажущаяся энергия активации ($E_{акт.}$) реакции между двумя свободными радикалами обусловлена наложением двух противоположно направленных сил — центробежной и поляризационной, в результате чего получается

$$E_{акт.} = \frac{[J(J+1)h^2]^{3/2}}{72(\pi^2\mu)^{3/2}[\alpha_A\alpha_B G_A G_B/(G_A+G_B)]^{1/2}}, \qquad (33)$$

где α_A и α_B — поляризуемости, а G_A и G_B — потенциалы ионизации свободных радикалов A и B соответственно, μ — приведенная масса активированного комплекса и J — вращательное квантовое число.

Как было отмечено выше (стр. 221), вращательная и колебательная суммы состояний в уравнении для скорости реакции сокращаются и, следовательно,

$$k = \varkappa \frac{\dfrac{(2\pi m_{\ddagger} kT)^{3/2}}{h^2}}{\dfrac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}\cdot\dfrac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3}} \cdot \frac{1+\sum_{J=1}^{\infty}(2J+1)e^{-E/kT}}{\sigma_{\ddagger}} \cdot \frac{kT}{h}, \qquad (34)$$

где m_A, m_B и $m_{\ddagger}$ — массы соответственно радикалов A и B и активированного комплекса, а $\sigma_{\ddagger}$ — число симметрии последнего. Заменяя суммирование в квадратных скобках на интегрирование, как на стр. 222, находим

$$k = \varkappa\, 2^{3/2} 3^{1/3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \frac{\pi^{1/2}(kT)^{1/6}}{\sigma_{\ddagger}} \left[\alpha_A\alpha_B\left(\frac{G_A G_B}{G_A+G_B}\right)\right]^{1/3} \left(\frac{m_A+m_B}{m_A m_B}\right)^{1/2}*, \qquad (35)$$

где $\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)$ — значение гамма-функции для $\frac{2}{3}$.

В случае соединения двух метильных радикалов с образованием этана $\sigma_{\ddagger}$ равняется 2, а поляризуемость свободного метильного радикала можно принять равной $2{,}5\cdot10^{-24}$ *см*³, что немного больше поляризуемости связанного радикала, равной $2{,}25\cdot10^{-24}$ *см*³. Потенциал ионизации метильного радикала был вычислен и составляет 8,4 вольта [55]. Подставляя эти данные, выраженные в соответствующих единицах, в уравнение (35), для удельной скорости соединения двух метильных радикалов при 873° K получим приближенное значение

$$k = 2\cdot10^{-11} \text{ см}^3\cdot\text{молекул}^{-1}\cdot\text{сек.}^{-1},$$

причем предполагается, что трансмиссионный коэфициент равен единице. Следует отметить, что это значение является максимальным, так как оно получено в предположении, что в активированном состоянии радикалы вращаются свободно. Если бы это вращение было ограничено и имело бы характер слабых колебаний или либраций, то удельная скорость реакции снизилась бы в 2-3 раза. Далее, при сравнительно низких давлениях заметная часть активированных комплексов может снова распасться прежде, чем они успеют стабилизоваться благодаря столкновениям с другими молекулами. Трансмиссионный коэфициент, таким образом, должен быть меньше единицы, что до некоторой степени будет уменьшать скорость реакции.

Полученные выше результаты можно применить к вычислению скорости диссоциации этана на два метильных радикала. Для этого следует определить константу равновесия K данной реакции, так как $k_f = k_b K$, где k_f — удельная скорость прямой реакции, т. е. реакции диссоциации этана, а k_b — удельная скорость обратной реакции, определенная выше. Мы имеем

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{F_{CH_3}^2}{F_{C_2H_6}} e^{-\Delta E_0/RT}, \qquad (36)$$

где ΔE_0 — теплота реакции при постоянном объеме и при абсолютном нуле, F_{CH_3} и $F_{C_2H_6}$ — суммы состояний на единицу объема метильных

* Численные коэфициенты в уравнениях, приведенных в ссылках [44] и [54], несколько отличаются от коэфициентов в уравнении (35), однако расхождение невелико.

радикалов и этана соответственно. Как обычно, F_{CH_3} можно представить в виде

$$F_{CH_3} = F_{\text{пост.}} F_{\text{кол.}} F_{\text{вращ.}}, \tag{37}$$

но в сумму состояний $F_{C_2H_6}$ необходимо включить также составляющую для внутреннего вращения

$$F_{C_2H_6} = F_{\text{пост.}} F_{\text{кол.}} F_{\text{вращ.}} F_{\text{внутр. вращ.}} \tag{38}$$

Частоты колебаний метильной группы были взяты из данных для иодистого метила [56], а именно: 1252, 2860, 1445 и 3074 $см^{-1}$, причем было принято, что последние две частоты двукратно вырождены. При помощи этих данных обычным путем была вычислена колебательная сумма состояний $F_{\text{кол.}}$. Вращательная сумма состояний метильной группы определялась по формуле

$$F_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_z^2 I_x)^{1/2}}{\sigma h^3}, \tag{39}$$

причем моменты инерции вычислялись при помощи известной длины нормальной связи C — H в предположении плоской конфигурации радикала, для которой $I_z = \frac{1}{2} I_x = 6{,}3 \cdot 10^{-40}$ $г \cdot см^2$. Число симметрии σ для метильной группы равно 6 вследствие того, что все атомы этого радикала расположены в одной плоскости, являющейся плоскостью симметрии.

При вычислении $F_{\text{кол.}}$ для этана применялись следующие значения частот [57]: 993, 1460, 2927, 1380, 2960 $см^{-1}$ и двукратно вырожденные частоты 827, 1480, 3000, 1005 и 3025 $см^{-1}$. Вращательная сумма состояний определялась по уравнению (39), причем моменты инерции были взяты равными I_z 40,1 и $I_x = 10{,}8 \cdot 10^{-40}$ $г \cdot см^2$. Число симметрии для этана равно 18 [58].

Сумму состояний для внутреннего вращения удобно представить в виде двух слагаемых. Первое из них учитывает только те уровни энергии, высота которых меньше энергетического барьера, тормозящего свободное вращение. Другими словами, при вычислении этой части суммы состояний внутреннее вращение рассматривается как гармоническое колебание (либрация), силовая константа которого определяется из потенциальной энергии взаимодействия метильных групп в этане вблизи ее минимума. Эту энергию можно представить в виде

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\theta), \tag{40}$$

где V — потенциальная энергия, соответствующая углу поворота θ, V_0 — максимальная высота барьера, равная 3000 *кал*. Отсюда можно найти основную частоту колебаний, равную 306 $см^{-1}$, что эквивалентно энергии 887 *кал* на моль. Высота барьера, препятствующего вращению, составляет около 2560 *кал*, считая от низшего уровня,

соответствующего нулевой энергии. Таким образом, ту часть суммы состояний $F_{\text{внутр. вращ.}}$, которая соответствует уровням энергий, расположенным ниже вершины барьера, препятствующего вращению, можно выразить формулой

$$3\left(1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + e^{-2560/RT}\right). \tag{41}$$

Следует отметить, что последний член не равен $e^{-3h\nu/kT}$, так как иначе энергия третьего уровня была бы равна $3 \cdot 887 = 2661$ *кал* на моль, и он лежал бы выше вершины барьера. Множитель 3 перед скобкой обусловлен тем, что при вращении одной метильной группы по отношению к другой имеется три равновесных положения, около которых может происходить колебание.

Вторая часть суммы состояний для внутреннего вращения учитывает вращательные уровни, превышающие 2560 *кал* на моль, и ее можно вычислить как для одномерного ротатора, т. е. по формуле

$$e^{-2560/RT} \frac{(8\pi^3 I kT)^{1/2}}{h}, \tag{42}$$

где I равняется $\frac{1}{2} I_x = 5{,}4 \cdot 10^{-40}$ $г \cdot см^2$.

Подставляя полученные таким путем суммы состояний в уравнение (36), получим константу равновесия между этаном и метильными радикалами

$$K = 2{,}5 \cdot 10^{25} \cdot e^{-\Delta E_0/RT},$$

причем подразумевается, что концентрации выражены через число молекул в 1 $см^3$. Пользуясь приведенным выше значением удельной скорости k_b для соединения метильных радикалов, легко видеть, что удельная скорость k_f диссоциации этана будет равна

$$k_f = 5 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\Delta E_0/RT} \text{ сек.}^{-1}.$$

Это значение может уменьшиться в 2-3 раза, если учесть ограниченность свободного вращения активированного комплекса, о чем упоминалось выше.

Реакции присоединечия к диенам [59]. С теоретической точки зрения простейшим типом реакции присоединения ненасыщенного вещества к углеводороду с сопряженными двойными связями (реакция Дильса-Альдера) является присоединение этилена к бутадиену

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & CH_2 & \\ CH & & CH_2 \\ \| & & | \\ CH & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

Рассмотрение электронных структур реагирующих и образующихся веществ приводит к выводу, что процесс, в сущности, заключается в перегруппировке шести подвижных электронов; поэтому для оценки потенциальной энергии системы можно ограничиться только этими электронами.

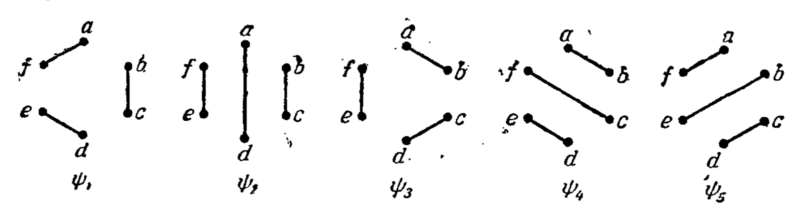


Рис. 70. Пять независимых валентных схем для реакции присоединения этилена к бутадиену.

По правилу Румера можно найти пять независимых собственных функций связи (ср. стр. 69) ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 и ψ_5. Соответствующие им распределения связей изображены на рис. 70. Можно принять, что начальное состояние определяется функциями ψ_1 и ψ_2, конечное — функцией ψ_3, а для определения активированного состояния необходимы все пять функций. Если предположить, что молекула этилена приближается к молекуле бутадиена симметрично, как изображено на рис. 71, то вековое уравнение пятого порядка можно свести к уравнению четвертого порядка. Дальнейшее упрощение можно сделать, если пренебречь обменными интегралами между несмежными атомами углерода. Обменные интегралы *af*, *fe*, *ed* и *bc* для каждого расстояния были приняты равными разности значений функции Морзе для связи C=C и для связи C—C; при этом, как обычно, предполагалось, что кулоновская энергия составляет определенную долю полной энергии связи. Интегралы *ab* и *cd* были получены из кривой потенциальной энергии для связи C—C. В первом приближении предполагалось, что расстояния *af*, *fe*, *ed* и *bc* в начальном состоянии равны нормальному расстоянию между атомами углерода с двойной связью, причем вводилась поправка на уменьшение в течение реакции длины простой связи *fe* от ее нормального значения в бутадиене, равного 1,41 Å, до значения длины двойной связи.

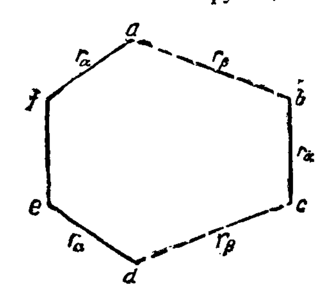


Рис. 71. Симметричное приближение этилена к бутадиену (r_α — нормальная длина двойной связи).

Если принять, что кулоновская энергия составляет 10% полной энергии связи, то вычисленная энергия активации будет равна 17 *ккал*, а при 15% кулоновской энергии — 15 *ккал*. Эти значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для многих реакций Дильса-Альдера, как это можно видеть из данных табл. 22 [60].

Таблица 22

Экспериментальные значения энергии активации для реакций Дильса-Альдера

Реакции	Энергия активации, *ккал*
Акролеин + изопрен . . .	18,7
Акролеин + бутадиен . . .	19,7
Акролеин + циклопентадиен	15,2
Кротоновый альдегид + бутадиен	22,0

При вычислении энергии активации не принималось во внимание влияние замещающей группы, например —CHO в молекуле этилена. Это, конечно, должно сказаться на результатах, хотя, как видно из таблицы, влияние невелико.

Была сделана попытка [61] вычислить энергию активации реакций присоединения к диенам путем определения низшей точки пересечения кривой потенциальной энергии E_2 конечного состояния, зависящей от расстояний *ab* и *cd*, с кривой для энергии отталкивания E_1 при симметричном приближении связи *bc* к системе *afed* (ср. стр. 145). Если бы резонансная энергия в активированном состоянии была исчезающе мала, то этот способ привел бы к правильному значению энергии активации. Кривая E_2 была определена из потенциальной энергии, необходимой для увеличения расстояния C—C связей *ab* и *cd*. Можно считать, что изменение остальных расстояний отражается только на положении начала отсчета потенциальной энергии. Необходимую поправку на положение начала отсчета можно определить при помощи уравнений Морзе для связей C—C и C=C, принимая во внимание изменения длин связей *de*, *ef*, *af* и *bc* при переходе от начального состояния к конечному. Кривую отталкивания E_1 можно вычислить по приближенному выражению (ср. стр. 147)

$$E_1 = Q_{ab} + Q_{cd} - \frac{1}{2}(\alpha_{ab} + \alpha_{cd}), \tag{43}$$

где члены Q означают кулоновские энергии и α — обменные энергии. В этом выражении опущено взаимодействие между всеми несмежными атомами углерода. Так как $Q + \alpha$ представляет собой энергию связи C—C, то, сделав обычное предположение, что кулоновская энергия составляет определенную постоянную долю энергии связи, при помощи уравнения Морзе можно определить отдельно значения Q и α для различных расстояний. Таким образом, было найдено, что в предполо-

жении 15% кулоновской энергии низшая точка пересечения кривых E_1 и E_2 соответствует энергии активации в 37 *ккал*, а в предположении 10% кулоновской энергии — 32 *ккал*. Эти значения намного выше, чем приведенные в табл. 22, откуда следует, что в реакциях обсуждаемого типа нельзя пренебрегать резонансной энергией в активированном состоянии. Это заключение не является неожиданным, так как для полного описания активированного состояния необходимо, как показано выше, принять во внимание резонанс между пятью каноническими структурами.

Отметим, что реакции димеризации этилена, пропилена, бутилена и амилена требуют энергии активации около 38 *ккал* [62]. Это значение лежит очень близко к результатам приведенных выше вычислений для реакции присоединения этилена к бутадиену, в которых пренебрегали резонансной энергией. Поэтому представляется вероятным, что в этих реакциях димеризации резонансная энергия в активированном состоянии мала. Этого можно было ожидать, так как в случае этих реакций для полного описания начального, конечного и активированного состояний достаточно ограничиться двумя валентными схемами, а именно

$$\begin{matrix} a & c \\ | & | \\ b & d \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} a - c \\ \\ b - d. \end{matrix}$$

Однако если молекулы олефина, входящие в реакцию, обладают двумя сопряженными двойными связями, то для активированного состояния следует учитывать резонанс между различными структурами. Согласно квантово-механическим вычислениям, резонансная энергия радикала такого вида, который может служить моделью активированного комплекса, составляет около 15 *ккал*. Отсюда следует, что энергия активации будет равна 38 — 15 = 23 *ккал*, что вполне правдоподобно. Экспериментальные значения энергий активации для димеризации бутадиена, метилбутадиена и пентадиена составляют около 25 *ккал*.

Димеризация этилена. На стр. 197 было указано на тесную связь между фактором частоты и энтропией активации. Эту связь хорошо иллюстрирует реакция димеризации этилена [63].

Как известно, наблюдаемая скорость полимеризации этилена в бутилен приблизительно в 2000 раз меньше, чем вычисленная согласно простой теории столкновений в предположении, что энергия активации равняется экспериментальному значению, а именно, 35,0 *ккал*. Это расхождение исчезает, если применять теорию абсолютных скоростей реакций. Согласно уравнению (158) гл. IV имеем

$$k_p = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S_p^{\ddagger}/R}, \tag{44}$$

причем трансмиссионный коэфициент принят равным единице. Первичным продуктом бимолекулярного соединения этилена несомненно является бутилен, повидимому, бутен-1. Поэтому естественно предположить, что если активированный комплекс имеет линейную конфигурацию, то он будет иметь такую же энтропию, как и бутен-1. Разница в энтропии между одним молем бутена-1 и двумя молями этилена составляет — 30,1 *кал*/град. (см. табл. 2, стр. 33), причем в качестве стандартного состояния в каждом случае выбран идеальный газ при 1 атм давления и 25° С. При данных условиях это значение равняется $\Delta S_p^{\ddagger}$. Однако, чтобы оценить изменение энтропии при других температурах, необходимо знать изменение теплоемкости, сопровождающее образование активированного комплекса, т. е. разность между теплоемкостями одного моля активированного комплекса и двух молей этилена. Эту разность можно вычислить только очень приближенно. Однако, как будет показано ниже, допускаемая при этом ошибка не может быть серьезной.

Хотя активированный комплекс имеет большее число колебательных степеней свободы, чем две молекулы этилена, однако весьма вероятно, что частоты этих колебаний малы, и поэтому колебательная часть теплоемкости одинакова как для начального, так и для активированного состояния. Следовательно, разница в теплоемкостях обусловлена главным образом тем, что при соединении двух молекул этилена в активированный комплекс исчезают три поступательных и три вращательных степени свободы. Если принять классическое распределение энергии по степеням свободы, при котором на каждую степень приходится энергия, равная $\frac{1}{2}R$, то $\Delta C_p^{\ddagger}$ будет составлять около — $3R$ *кал*/град. Энтропию активации при постоянном объеме при любой температуре T можно тогда вычислить по формуле

$$\Delta S_p^{\ddagger} = -30{,}1 - 3R \ln \frac{T}{298}, \tag{45}$$

причем, согласно приведенному выше значению при 298° К, $\Delta S_p^{\ddagger}$ равняется — 30,1 *ккал* град.

Изменение теплоты активации $\Delta H^{\ddagger}$ с температурой в предположении, что $\Delta C_p^{\ddagger}$ остается постоянной и равной — $3R$, выражается уравнением Кирхгофа

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_0^{\ddagger} + T \Delta C_p^{\ddagger} = \tag{46}$$

$$= \Delta H_0^{\ddagger} - 3RT. \tag{46a}$$

Подставляя уравнения (45) и (46а) в уравнение (44), логарифмируя и затем диференцируя последнее, получим

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{-2RT + \Delta H_0^{\ddagger}}{RT^2}, \tag{47}$$

или

$$\frac{d\ln(kT^2)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_0^\ddagger}{R}\,. \qquad (48)$$

Таким образом, можно получить значение $\Delta H_0^\ddagger$ путем нанесения на график экспериментальных значений $\ln kT^2$ как функции от $1/T$. Этим способом было найдено, что $\Delta H_0^\ddagger$ равняется 36,74 *ккал*. Значение $\Delta H^\ddagger$ при любой температуре можно вычислить по уравнению (46). Теперь имеются все данные для вычисления удельной скорости реакции при различных температурах. Полученные результаты приведены в табл. 23.

Так как в качестве стандартного состояния для энтропии было выбрано давление в 1 атм, то удельная скорость согласно уравнению (44) выражается в $атм^{-1}\cdot сек.^{-1}$. Для сравнения с экспериментальными данными [64], приведенными в последнем столбце таблицы в $атм^{-1}\cdot час^{-1}$, эти значения необходимо умножить на 3600. Кроме того, так как уравнение (44) дает скорость образования бутилена, то для определения скорости исчезновения этилена в уравнение (44) необходимо ввести множитель 2.

Таблица 23

Димеризация этилена

T, °K	$-\Delta S_p^\ddagger$, *ккал*/градус	$\Delta H^\ddagger$, *ккал*	k, $атм^{-1}\cdot час^{-1}$	
			вычислено	наблюдено
623	34,50	33,03	0,0070	0,0056
673	35,00	32,73	0,0545	0,0374
723	35,38	32,43	0,316	0,243
773	35,78	32,13	1,45	1,3

Согласие между вычисленными и наблюденными константами скорости поразительное. Следует отметить, что если для $\Delta S_p^\ddagger$ и $\Delta H^\ddagger$ принять постоянные значения, равные соответственно 35,38 *кал*/град. и 32,43 *ккал*, которые соответствуют температуре 723° К, то экспериментальные и вычисленные удельные скорости реакций будут в общем все еще близки между собой*.

Полимеризация бутадиена [65]. Экспериментальную константу скорости реакции димеризации бутадиена в интервале температур от 440 до 600° К можно выразить уравнением

$$k = 9{,}2\cdot 10^9\cdot e^{-23690/RT} см^3\cdot моль^{-1}\cdot сек.^{-1}.$$

Таким образом, фактор частоты, равный $9{,}2\cdot 10^9$, намного меньше значения, полученного из простой теории столкновений, равного 10^{14}. В гл. I вкратце было указано, что в противоположность этому расхождения между опытом и теорией абсолютных скоростей реакции не возникает. Теперь мы рассмотрим этот вопрос более подробно.

Соединение двух молекул бутадиена приводит к образованию 3-винилциклогексена

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ /\!/ \\ CH \\ | \\ CH \\ \backslash\!\backslash \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH-CH=CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH \quad CH_2 \\ \| \qquad | \\ CH \quad CH-CH=CH_2. \\ \backslash \quad / \\ CH_2 \end{array}$$

Возникает вопрос, имеет ли активированный комплекс структуру, сходную с указанным конечным веществом, т. е. структуру замкнутого кольца, или же он является свободным бирадикалом

$$\overset{|}{C}H_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\overset{|}{C}H-CH=CH_2,$$

который в дальнейшем замыкается в кольцо путем соединения двух свободных валентностей. Предварительные вычисления показали, что для объяснения экспериментальных результатов при помощи теории абсолютных скоростей реакций в предположении, что активированный комплекс имеет кольцевую структуру, необходимо принять такие частоты колебаний, которые слишком малы для молекулы этого типа. Поэтому активированный комплекс следует рассматривать как бирадикал и в первую очередь необходимо выяснить, возможна ли такая структура энергетически.

Легко видеть, что образование изображенного выше бирадикала из двух молекул бутадиена сопровождается превращением двух двойных связей в простые и образованием простой связи в середине углеводородной цепи. Если обозначить через B энергию, необходимую для превращения двойной связи в простую, а через A — энергию простой связи, то для указанного перераспределения связей надо затратить энергию $2B-A$. Однако, кроме этого, в течение реакции исчезает резонансная энергия $2R_B$ двух молекул бутадиена и одновременно появляется резонансная энергия R_D бирадикала. Таким образом, энергия образования активированного комплекса в виде бирадикала из двух молекул бутадиена равна $2B-A+2R_B-R_D$, причем эта величина не должна быть больше энергии активации реакции, равной 23,7 *ккал*. Значение $B-A$, найденное из термохимических данных, равно 24,5 *ккал*; R_B и

* Согласно данным Бернхэма и Пиза (*J. Am. Chem. Soc.* 62, 453, 1940), полимеризация этилена ингибируется окисью азота, и реакция имеет цепной механизм. Наблюденная скорость реакции, таким образом, может стать в два или три раза больше, и соответствие с вычисленными скоростями уже не будет таким хорошим, как в табл. 23. Тем не менее оно гораздо лучше, чем при применении простой теории столкновений.

R_D, вычисленные по методу молекулярных орбит, составляют 5 и 30 *ккал* соответственно. Следовательно, энергия *A* должна быть меньше 93 *ккал*. Хотя энергия связи C — C в середине углеводородной цепи точно не известна, но все же можно определенно считать, что она будет меньше этого значения, и, следовательно, образование бирадикала оказывается возможным.

Вследствие резонанса структуру бирадикала можно представить в следующем симметричном виде:

$$\overset{|}{\underset{1}{H_2C}}{=}\overset{|}{\underset{2}{CH}}{=}\overset{|}{\underset{3}{CH}}-\underset{4}{CH_2}-\underset{5}{CH_2}-\overset{|}{\underset{6}{CH}}{=}\underset{7}{CH}{=}\overset{|}{\underset{8}{CH_2}}.$$

Активированный комплекс, помимо четырех поступательных степеней свободы, имеет еще три вращательных степени и три степени свободы внутреннего вращения вокруг связей 3-4, 4-5 и 5-6, а остальные 50 степеней свободы являются колебательными. В табл. 24 приведены значения соответствующих частот, которые были определены путем сравнения с известными частотами сходных связей в других молекулах, а также значения энтропий активации, полученные из соответствующих сумм состояний.

Таблица 24

Частоты колебаний и энтропии бирадикала

Вид колебания	Число колебаний данного вида	Частота, $см^{-1}$	Энтропия, *кал*/градус
H — C изменение длины связи	12	3000	0,12
H—C—H изменение валентного угла	4	1440	1,16
H—C—C изменение валентного угла	18	940	13,23
C — C изменение длины связи	2	1000	1,34
C=C изменение длины связи	4	1335	1,45
C—C—C изменение валентного угла	2	320	5,14
C —C=C изменение валентного угла	2	320	5,14
C =C=C изменение валентного угла	2	336	4,95
C=C кручение	2	190	7,20
C=C кручение	2	407	4,24

Общая колебательная энтропия составляет, таким образом, 44,0 *кал*/град. на моль. Поступательная энтропия составляет 43,7 *кал*/град., а энтропия, соответствующая внутреннему и внешнему вращению, равняется 51,4 *кал*/град. При вычислении последнего значения предполагалось, что длина связи C=C равна 1,40 Å, а длина простой связи равна 1,53 Å; кроме того, был введен фактор симметрии, равный 2, и электронная мультиплетность активированного комплекса принята равной 4. Таким образом, общая энтропия активированного комплекса при давлении в 1 атм составляет 139,1 *кал*/град. на моль.

Энтропия двух молей бутадиена при тех же условиях равняется 177,6 *кал*/град., и, следовательно, $\Delta S_p^{\ddagger}$ составляет — 38,5 *кал*/град., как было приведено в табл. 2 на стр. 33. Таким образом, применяя уравнение (176) (стр. 201), легко видеть, что для бимолекулярной реакции между двумя молекулами бутадиена, при которой образуется активированный комплекс в виде бирадикала, фактор частоты *A* в уравнении $k = Ae^{-E_{эксп.}/RT}$ при 600° K равняется

$$A = 2e^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S_p^{\ddagger}/R} RT = 2{,}8 \cdot 10^{10}\ см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек.^{-1}.$$

Коэфициент 2 вводится потому, что удельная скорость выражается в молях бутадиена, а в образовании активированного комплекса принимают участие две молекулы. Этот результат очень близок к приведенному выше значению, полученному экспериментально. Отметим, что аналогичные вычисления были сделаны в предположении, что активированный комплекс имеет циклическую форму, однако полученный при этом фактор частоты оказался приблизительно в 10^3 раз меньше экспериментального.

ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Введение. Во многих тримолекулярных реакциях роль тройных столкновений сводится к тому, что атом или молекула уносит большую часть энергии, выделяющейся при реакции между двумя другими частицами, обычно атомами или радикалами. За исключением такого типа реакций во всех известных газовых реакциях третьего порядка участвуют две молекулы окиси азота. Попытка интерпретации этих реакций при помощи теории столкновений [66] не увенчалась успехом. Во-первых, найденный из опыта температурный коэфициент скорости реакции имеет отрицательное значение — по крайней мере в случае реакции окиси азота с кислородом, а во-вторых, наблюденные скорости намного ниже вычисленных значений. Однако теория абсолютных скоростей реакций удовлетворительно объясняет результаты, полученные для некоторых тримолекулярных реакций, в которых принимает участие окись азота [67].

Реакции с участием окиси азота. Согласно теории абсолютных скоростей реакций удельная скорость реакции вида

$$2NO + X_2 = 2NOX,$$

где X — водород, дейтерий, кислород, хлор или бром, выражается

следующим уравнением:

$$k = \varkappa \frac{g_{\ddagger}}{g_i} \frac{\frac{(2\pi m_{\ddagger} kT)^{3/2}}{h^3}}{\prod^{3} \frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3}} \cdot \frac{\frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3 \sigma_{\ddagger}}}{\prod^{3} \left(\frac{8\pi^2 I_i kT}{h^2 \sigma_i} \right)} \times$$

$$\times \frac{\prod^{11} \left(1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT}\right)^{-1}}{\prod^{3} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1}} \cdot \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT}. \qquad (49)$$

Здесь $\varkappa$ — трансмиссионный коэфициент, $g_{\ddagger}$ и g_i — электронные мультиплетности активированного и начального состояний соответственно и $\sigma_{\ddagger}$ и σ_i — факторы симметрии. Факторы ядерных спинов опущены, так как реакции не сопровождаются изменением отношения количеств *орто*- и *пара*-молекул. Индекс i относится к начальному состоянию, а $\ddagger$ — к активированному комплексу. Три момента инерции последнего обозначены через A, B и C. Активированный комплекс содержит шесть атомов, и так как он имеет три обычные поступательные степени свободы и одну степень свободы движения вдоль координаты разложения, то в сумму состояний, стоящую в числителе уравнения (49), будут входить 11 колебательных составляющих. В знаменатель уравнения (49) входят произведения сумм состояний для трех двухатомных молекул, записанные в сокращенном виде, так как все молекулы имеют аналогичное строение. Если в уравнении (49) выделить все множители, зависящие от температуры, а остальные обозначить через G, то уравнение (49) приведется к виду:

$$k = G \frac{\prod^{11} \left(1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT}\right)^{-1} e^{-E_0/RT}}{\prod^{3} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1} T^{7/2}} \qquad (50)$$

или

$$k \cdot \frac{\prod^{3} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1}}{\prod^{11} \left(1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT}\right)^{-1}} T^{7/2} = G e^{-E_0/RT}, \qquad (51)$$

причем трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ принимается равным единице. Логарифмируя и затем дифференцируя это выражение по $1/T$, получим

$$\frac{d}{d(1/T)} \ln \left[k \frac{\prod^{3} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1}}{\prod^{11} \left(1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT}\right)^{-1}} T^{7/2} \right] = -\frac{E_0}{R}. \qquad (52)$$

Таким образом, если величину

$$\ln k + \ln \prod^{3} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1} + \frac{7}{2} \ln T - \ln \prod^{11} \left(1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT}\right)^{-1} \qquad (53)$$

нанести на график как функцию от $1/T$, то наклон получающейся прямой должен быть равен $-E_0/R$. Следовательно, величину E_0 можно получить на основании измерений удельной скорости k для ряда температур.

Прежде чем приступить к обсуждению количественного применения выведенных выше уравнений, интересно рассмотреть некоторые качественные выводы, которые можно из них сделать.

Если частоты колебаний имеют достаточно высокое значение, то сумма состояний $(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}$ будет почти равна единице для всех видов колебаний. При этом условии уравнение (50) приводится к виду

$$k = \frac{G}{T^{7/2}} e^{-E_0/RT}. \qquad (54)$$

Очевидно, если E_0 мало или равно нулю, то удельная скорость реакции будет уменьшаться с возрастанием температуры, что и было найдено в действительности для реакции окиси азота с кислородом. Если значение E_0 не мало, но и не слишком велико, то константа скорости будет возрастать с температурой при низких температурах, при некоторой температуре достигнет максимума и затем начнет уменьшаться. Влияние множителя $T^{7/2}$ в знаменателе до некоторой степени компенсируется влиянием колебательных сумм состояний при условии сравнительно небольших колебательных частот, так как с повышением температуры колебательная сумма состояний заметно увеличивается.

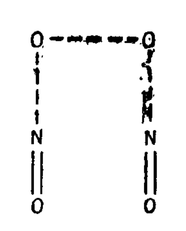


Рис. 72. Предполагаемый активированный комплекс для реакции между окисью азота и кислородом.

Реакция окиси азота с кислородом. Чтобы вычислить константу скорости, необходимо знать конфигурацию и частоты колебаний активированного комплекса. Эта задача слишком сложна, чтобы ее можно было решить в общем виде при помощи методов, изложенных в гл. III, и поэтому в основу вычислений следует положить определенную модель активированного комплекса. Для реакции между двумя молекулами окиси азота и одной молекулой кислорода такая модель изображена на рис. 72. Так как атомы кислорода связаны друг с другом простой связью, то вокруг этой связи возможно свободное вращение *, вследствие чего из 11 колебательных степеней свободы в активированном состоянии 10 останутся колебательными, а одна превратится в степень свободы внутреннего вращения, сумма состояний которого

* Так как два атома азота в молекуле N_2O_4 соединены валентной связью, то и в активированном комплексе между этими атомами возможно некоторое притяжение, вследствие которого свободного вращения в молекуле не будет.

равна (ср. стр. 259)

$$\frac{(8\pi^3 I_D kT)^{1/2}}{h},$$

где I_D — момент инерции вращения вокруг связи O — O.

Скорость реакции выражается уравнением, аналогичным уравнению (49), за исключением того, что сумма состояний для одной из колебательных степеней свободы в числителе заменяется на сумму состояний для внутреннего вращения. Как будет показано ниже, множитель, зависящий от температуры в новом уравнении для скорости, теперь будет содержать T^3 вместо $T^{7/2}$, и если по оси ординат откладывать величину

$$\ln k + \ln \prod^{3} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} + 3 \ln T - \ln \prod^{10} (1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT})^{-1} \quad (55)$$

как функцию от $1/T$, то наклон получающейся прямой даст $-E_0/R$. Подставляя значения универсальных констант и выражая молекулярные веса M в граммах и моменты инерции в $г \cdot Å^2$ на моль, находим

$$k = 1{,}6 \cdot 10^{19} \cdot \frac{g_\ddagger}{g_i} \left(\frac{M_\ddagger}{\prod^{3} M_i} \right)^{3/2} \frac{(ABC)^{1/2} I_D^{1/2}}{\sigma_\ddagger \cdot \prod^{3} (I_i \sigma_i)} \times$$

$$\times \frac{\prod^{10} (1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT})^{-1}}{\prod^{3} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}} \frac{1}{T^3} e^{-E_0/RT}, \quad (56)$$

причем k выражена в $см^6 \cdot моль^{-2} \cdot сек.^{-1}$.

Можно ожидать, что частоты колебаний активированного комплекса подобны частотам колебаний молекулы N_2O_4. В первом приближении предположим, что они одинаковы [68]. В интересующем нас температурном интервале, а именно от 80 до 660° K, можно пренебречь влиянием частот более высоких, чем 900 $см^{-1}$. Колебания, имеющие наименьшие частоты, заменены свободным внутренним вращением в комплексе. Таким образом, при рассмотрении активированного комплекса остается учесть только семь колебательных частот молекулы N_2O_4, которые равны 283, 380, 500, 600, 752, 813 и 813 $см^{-1}$. Колебательные частоты окиси азота и кислорода настолько высоки, что соответствующие суммы состояний практически равны единице. Это упрощает вычисление E_0, для чего оказывается достаточным построить график зависимости величины

$$\ln k + 3 \ln T - \ln \prod^{7} (1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT})^{-1} \quad (57)$$

от $1/T$ и определить наклон получающейся прямой, равный $-E_0/R$. Подставляя семь данных частот и пользуясь известными значениями для k при различных температурах, нетрудно получить результаты, изображенные на рис. 73. Очевидно, E_0 очень мало или равно нулю,

так как уже небольшая энергия активации в 200 *кал* на моль давала бы наклон прямой, достаточно заметный на рисунке. Столь небольшая энергия активации может показаться неожиданной, однако, если учесть, что и окись азота и кислород парамагнитны и, таким образом, ведут себя фактически как свободные радикалы, то полученный результат не будет казаться невозможным.

Упрощая описанным выше образом выражения для колебательных сумм состояний в уравнении (56) и полагая E_0 равным нулю, для удельной скорости получим

$$k = \frac{g_\ddagger}{g_i} \left(\frac{M_\ddagger}{\prod^{3} M_i} \right)^{3/2} \frac{(ABC)^{1/2} I_D^{1/2}}{\sigma_\ddagger \prod^{3} (I_i \sigma_i)} \prod^{7} (1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT})^{-1} \cdot \frac{1{,}6 \cdot 10^{19}}{T^3}. \quad (58)$$

Моменты инерции реагирующих молекул можно получить из спектроскопических измерений, однако для оценки частот активированного

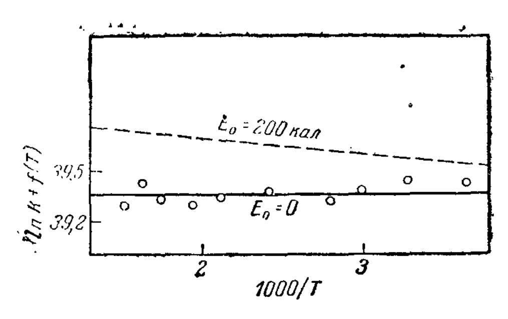


Рис. 73. Нахождение энергии активации реакции между окисью азота и кислородом.

комплекса необходимо знание его конфигурации и размеров. Можно положить, что длины связей N = O и O — O на рис. 72 равны соответственно 1,22 и 1,32 Å, что близко к нормальным значениям, а расстояние N — O равно 5 Å, по аналогии с расстоянием H H в активированном комплексе, образующемся при соединении атомов водорода (см. стр. 134). Изменение этих величин, так же как и других, например частот колебаний, не может очень сильно влиять на удельную скорость; самые большие допустимые вариации их значений могут изменить конечный результат не больше, чем в 10 раз. Свободное вращение вокруг связи O — O в активированном комплексе будет оказывать относительно небольшое влияние на основные моменты инерции. Не делая серьезной ошибки, комплекс можно рассматривать как жесткую молекулу. Числа симметрии для кислорода и активированного комплекса равны 2, а для окиси азота — единице.

Подставляя в уравнение (58) моменты инерции, получим следующий результат:

$$k = \frac{g_\ddagger}{g_l} \prod^{7} \left(1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT}\right)^{-1} \frac{3,2\cdot 10^{11}}{T^3} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек.}^{-1}, \qquad (59)$$

где g_l равняется произведению электронных мультиплетностей двух молекул окиси азота и одной молекулы кислорода, а $g_\ddagger$ — мультиплетность активированного комплекса. Эти электронные статистические веса известны из спектроскопических данных. Нормальным состоянием окиси азота является $^2\Pi$. Приняв во внимание расщепление уровней для статического веса при обычных температурах, получим значение 3,1. Молекула кислорода находится в состоянии $^3\Sigma$. Но так как три уровня энергии расположены друг к другу очень близко, то соответствующий статистический вес можно принять равным 3,0, и поэтому g_l будет равно $3\cdot(3,1)^2$. Электронный статистический вес активированного состояния имеет промежуточное значение между электронным статистическим весом системы $2NO + O_2$, который равен $3\cdot(3,1)^2$, и системы $2NO_2$, для которой статистический вес равняется 4 *. Отсюда следует, что значение $g_\ddagger/g_l$ будет лежать между единицей и $4/[3\cdot(3,1)^2]$, т. е. между 1 и 1/7,2. Возможно что активированное состояние будет иметь такую же электронную мультиплетность, как и N_2O_4, т. е. равную единице. В таком случае $g_\ddagger/g_l$ будет равно $1/[3\cdot(3,1)^2]$, т. е. 1/28,8. Так как заранее нельзя сказать, которое из этих значений является правильным, то при вычислениях будет применяться среднее значение, равное 1/7,2. Это не приведет к серьезной ошибке, так как вычисления производятся с точностью до множителя порядка 10. Колебательные частоты для активированного состояния уже были приведены выше, и, таким образом, имеются все необходимые данные для вычисления удельной скорости реакции. Полученные результаты, в предположении, что

Таблица 25

Вычисленные и наблюденные скорости реакции окиси азота с кислородом

T, °K	$k\cdot10^{-9}$, $см^6\cdot моль^{-2}\cdot сек.^{-1}$	
	вычислено	наблюдено
80	86,0	41,8
143	16,2	20,2
228	5,3	10,1
300	3,3	7,1
413	2,2	4,0
564	2,0	2,8
613	2,1	2,8
662	2,0	2,9

* Каждая молекула NO_2 имеет один неспаренный электрон, так что спиновое квантовое число равно 1/2. Две молекулы могут соединиться в активированный комплекс, результирующий спин которого может быть равен 0 или 1. Мультиплетность этих двух состояний, т. е. величина $2i+1$, будет таким образом равняться 1 и 3 соответственно. Отсюда следует, что общая мультиплетность равна 4 при условии, что энергии триплетного и синглетного состояний различаются не очень сильно.

трансмиссионный коэфициент равен единице, приведены в табл. 25. Здесь же даны экспериментальные значения для тех же температур [69]. Согласие между опытными и вычисленными константами скорости реакций подтверждает принятое низкое значение энергии активации, а также оправдывает общий метод вычисления скорости реакции.

Вычисленные значения проходят через минимум вблизи 560° K. Замечательно, что действительно наблюдается минимум при 627° K. Если несколько изменить одну из колебательных частот, то эти температуры можно сделать одинаковыми, причем удельная скорость изменится несущественно. Как было сказано выше, наличие минимума объясняется тем, что с повышением температуры сильно увеличиваются колебательные суммы состояний, в результате чего возрастание числителя в уравнении (58) начинает преобладать над возрастанием знаменателя, обусловленным множителем T^3.

Реакция окиси азота с хлором. Скорость реакции

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

можно вычислить таким же способом, который был применен выше, при расчете скорости реакции окиси азота с кислородом. При этом можно предполагать, что активированный комплекс имеет конфигурацию, изображенную на рис. 72, в которой молекула кислорода заменена молекулой хлора. Частоты колебаний точно определить нельзя, но по аналогии с данными для спектров подобных молекул можно принять для семи необходимых частот следующие значения: 200, 300, 300, 500, 500, 700 и 700 $см^{-1}$. Как и выше, нанося на график величину

$$\ln k + 3\ln T - \ln \prod^{7} \left(1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT}\right)^{-1} \qquad (60)$$

как функцию от $1/T$, получим прямую, из углового коэфициента которой для E_0 получается значение, равное 4780 *кал* на моль. Расстояние Cl — Cl в активированном комплексе было принято равным 2,5 Å, как и для частично диссоциированной молекулы хлора, а расстояние N — Cl равным 4 Å. Пользуясь этими значениями, можно вычислить моменты инерции для активированного состояния. Подставляя эти значения, а также значения моментов инерции окиси азота и хлора, полученные из спектроскопических данных, в уравнение (58), найдем

$$k = \frac{g_\ddagger}{g_l} \prod^{7} \left(1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT}\right)^{-1} \cdot \frac{5,6\cdot 10^{16}}{T^3}\, e^{-4780/RT}, \qquad (61)$$

причем k выражено в единицах $см^6\cdot моль^{-2}\cdot сек.^{-1}$. Так как молекулы хлора находятся нормально в синглетном состоянии, то предельные значения для $g_\ddagger/g_l$ будут равны 1 и $4/(3,1)^2$. Пользуясь для простоты первым из этих значений и предполагая трансмиссионный ко-

эфициент равным единице, для удельной скорости получим значения, приведенные в табл. 26.

Опытные данные [70] недостаточно надежны, но все же очевидно, что вычисленные удельные скорости в 5—10 раз меньше опытных значений. Большее согласие можно было бы получить при другом выборе частот активированного комплекса. Но и при отсутствии более точных данных общее соответствие последних двух столбцов таблицы можно рассматривать как подтверждение возможности применения теории абсолютных скоростей реакции к тримолекулярным реакциям.

Таблица 26

Вычисленные и наблюденные скорости реакции между NO *и* Cl_2

T, °K	$k \cdot 10^{-6}$ *см*^{6}·моль$^{-2}$·сек.$^{-1}$	
	вычислено	наблюдено
273	1,4	5,5
333	2,2	9,5
355	8,6	27,2
401	18,3	72,2
451	25,4	182
506	64,7	453
566	120,2	1130

Другие тримолекулярные реакции. Пока нет достаточных данных относительно реакций окиси азота с бромом, которые позволили бы вычислить E_0. Так как бром тяжелее хлора, то в данном случае частоты колебаний, вероятно, будут меньше, чем при соответствующей реакции с хлором. Точно так же энергия активации, вероятно, будет меньше, так как связь Br — Br слабее, чем связь Cl — Cl. Из уравнения (61) следует, что при одинаковой температуре скорость реакции окиси азота с бромом должна быть больше, чем с хлором. Этот вывод находится в согласии с экспериментом [71].

Реакция окиси азота с водородом имеет кажущуюся энергию активации около 47,0 *ккал*. При таком высоком значении энергии активации наблюдаемая удельная скорость реакции оказывается слишком высокой, чтобы ее можно было объяснить тем же способом, который был применен выше к реакции окиси азота с кислородом и хлором. Весьма вероятно, что реакция с водородом имеет значительно более сложный механизм, чем другие реакции [72]. Учитывая сходство между окисью азота и кислородом (например, оба парамагнитны) и сложность реакции водорода с кислородом, не следует удивляться сравнительной сложности реакции между окисью азота и водородом, имеющей, возможно, цепной механизм.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Теория столкновений. Согласно теории столкновений, при мономолекулярных реакциях [73] (см. стр. 19) реагирующая молекула приобретает энергию активации путем столкновений с другой молекулой, причем эта энергия сосредоточивается на нескольких степенях свободы; таким образом,

$$A + A \rightarrow A^* + A,$$

где A^* представляет собой активированную молекулу. Если через c_A обозначить концентрацию молекул A, то скорость образования активированных молекул будет равна $k_1c_A^2$, где k_1 — удельная скорость процесса активации. Некоторое минимальное количество энергии, приобретенной при столкновении, должно сосредоточиться на одной или большем числе связей, которые должны разорваться при разложении молекулы

$$A^* \rightarrow B + C,$$

и скорость этой реакции будет равна $k_2c_{A^*}$, где c_{A^*} — концентрация активированных молекул и k_2 — константа скорости. В промежутке времени между активацией и разложением активированная молекула может дезактивироваться в результате столкновения с молекулой A; скорость дезактивации равна $k_1' c_{A^*}c_A$. В стационарном состоянии скорость образования активированных молекул равняется сумме скоростей разложения и дезактивации, т. е.

$$k_1c_A^2 = k_2c_{A^*} + k_1'c_{A^*}c_A. \qquad (62)$$

Следовательно, скорость реакции выразится следующим образом:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2c_{A^*} = \frac{k_1k_2c_A^2}{k_1'c_A + k_2}. \qquad (63)$$

Это выражение является уравнением скорости реакции, порядок которой лежит между 1 и 2*. Если c_A велико, что справедливо, например, при высоких давлениях, и если скорость дезактивации $k_1' c_{A^*}c_A$ велика по сравнению со скоростью разложения $k_2c_{A^*}$, т. е. если можно пренебречь величиной k_2 по сравнению с $k_1'c_A$, то уравнение (63) примет вид

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_1'}c_A. \qquad (64)$$

При этих условиях реакция будет первого порядка. Наоборот, при низких давлениях, когда концентрация c_A низка, скорость дезактивации становится мала по сравнению со скоростью разложения, т. е. в уравнении (62) можно пренебречь величиной $k_1' c_{A^*}c_A$ по сравнению с величиной $k_2c_{A^*}$. При этом уравнение (63) приводится к виду

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A^2, \qquad (65)$$

и реакция становится реакцией второго порядка. Такой переход от первого ко второму порядку с понижением давления часто наблюдался, что рассматривалось как подтверждение развитой выше теории. Пока

* Как показал Л. Д. Ландау (Phys. Ztschr. Sowjetun. **10**, 67, 1936), уравнение (63) в общем случае является неверным. *(Прим. ред.)*

реакция имеет первый порядок, время, необходимое для того, чтобы реакция прошла на некоторую глубину, не зависит от давления, но когда реакция приближается ко второму порядку, ее скорость начинает падать с уменьшением давления.

Определим кажущуюся константу скорости k_M мономолекулярной реакции следующим равенством:

$$\text{скорость реакции} = -\frac{dc_A}{dt} = k_M \cdot c_A, \tag{66}$$

причем k_M не остается постоянным при всех давлениях. Следовательно, согласно уравнению (63)

$$k_M = \frac{k_1 k_2 c_A}{k_1' c_A + k_2}, \tag{67}$$

откуда

$$\frac{1}{k_M} = \frac{k_1'}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 c_A}. \tag{68}$$

Таким образом, величина $1/k_M$, получаемая из опытных данных, должна линейно зависеть от $1/c_A$. Однако в действительности наблюдается заметное отклонение от прямолинейности, как это показано на рис. 74 *. Такое расхождение можно объяснить с точки зрения теории столкновений, предположив, что удельная скорость разложения активированных молекул k_2 не постоянна, но зависит от избытка энергии сверх некоторого минимального значения, которое имеется у этих молекул. Прежде чем обсуждать этот вопрос, необходимо рассмотреть теорию столкновений с другой точки зрения.

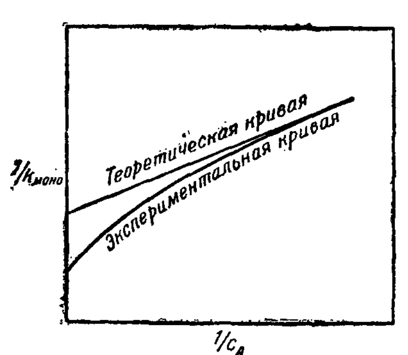


Рис. 74. Теоретическая и экспериментальная удельные скорости мономолекулярной реакции.

Как уже упоминалось (стр. 19), фактор частоты для мономолекулярных реакций часто значительно больше, чем полученный согласно простой теории столкновений. Это противоречие было разрешено при помощи следующего предположения. В большинстве мономолекулярных превращений реагируют сравнительно большие молекулы; поэтому активированными являются не только те молекулы, у которых энергия активации сосредоточена на одной определенной степени свободы, но также и те, у которых энергия активации распределена между несколькими степенями свободы. Вследствие этого энергию активации можно представить в виде суммы нескольких (n) квадратичных членов [74]. Вероятность того, что молекула будет иметь энергию E, теперь гораздо больше, чем $e^{-E/RT}$, и, в первом приближении, скорость реакции будет выражаться следующим образом:

$$k = Z\frac{(E/RT)^{\frac{1}{2}n-1}}{\left(\frac{1}{2}n-1\right)!}e^{-E/RT}, \tag{69}$$

где Z, как и раньше, означает число столкновений (стр. 16). Путем подбора подходящего значения n вычисленное значение можно привести в согласие с опытом. Вообще говоря, количество степеней свободы, необходимое для объяснения экспериментальных результатов, оказывается в соответствии с величиной молекул. Следует отметить, что уравнение (69) применимо только при условии равновесия между нормальными и активированными молекулами, т. е. только в области высоких давлений, но его нельзя применять при заметном падении скорости.

Согласно теории Райса и Рамспергера [75] и Касселя [76], константа скорости k_2 является функцией энергии, сосредоточенной на различных степенях свободы молекулы. Чем больше эта энергия, тем больше вероятность перехода необходимого количества энергии на связь, которая разрывается при реакции, и, следовательно, тем больше удельная скорость реакции разложения. Если система имеет s колебательных степеней свободы, между которыми распределяется j квантов колебательной энергии, то статистический вес такой системы равен числу способов размещения j объектов между s ящиками, каждый из которых может вместить любое число объектов. Число различных распределений будет равно

$$\frac{(j+s-1)!}{j!\,(s-1)!}.$$

Статистический вес состояний, в которых s осцилляторов обладают j квантами и один осциллятор обладает m квантами, можно определить подобным же образом

$$\frac{(j-m+s-1)!}{(j-m)!\,(s-1)!}.$$

Таким образом, вероятность того, что один осциллятор имеет m квантов, когда все s осцилляторов обладают j квантами, равна отношению этих величин, т. е.

$$\frac{(j-m+s-1)!\,j!}{(j-m)!\,(j+s-1)!} \approx \left(\frac{j-m}{j}\right)^{s-1}, \tag{70}$$

если j очень велико. Скорость, с которой необходимая энергия переходит на данную степень свободы, пропорциональна этой вероятности.

* Данная зависимость графически часто изображается так, что теоретическая и экспериментальная кривые асимптотически сливаются друг с другом при высоких давлениях, т. е. при малых значениях $1/c_A$. Подобные графики, однако, вводят в заблуждение, так как в них предполагается, что при низких давлениях опытная константа скорости больше ее теоретического значения, в то время как в действительности опытные и теоретические константы, вероятно, равны друг другу.

Следовательно, и удельная скорость реакции k_2 также пропорциональна этой величине

$$k_2 = k'_2 \left(\frac{j-m}{j}\right)^{s-1}. \tag{71}$$

Общее число квантов j можно принять пропорциональным общей энергии молекулы E, в то время как m пропорционально минимальной энергии E_0, необходимой для разрыва связи. Отсюда следует, что

$$k_2 = k'_2 \left(\frac{E-E_0}{E}\right)^{s-1}. \tag{72}$$

Так как возможны все значения энергии E от E_0 до бесконечности, то это выражение необходимо проинтегрировать в этих пределах. Интегрирование было сделано графическим методом в предположении максвелл-больцмановского распределения энергии, причем было показано, что при выборе правдоподобных значений s можно получить совпадение с экспериментальными данными.

Теория абсолютных скоростей реакций. В гл. I было показано, что посредством статистической теории скоростей реакций можно объяснить высокие значения фактора частоты для мономолекулярных реакций. Поэтому интересно выяснить, может ли теория абсолютных скоростей реакций объяснить и другие стороны проблемы мономолекулярных реакций.

Реакция $A = B + C$ идет через активированное состояние A^*, которое является одним и тем же как для прямой, так и для обратной реакции:

$$A \rightleftarrows A^\ddagger \longrightarrow B + C.$$

Если две молекулы A сталкиваются таким образом, что на соответствующую связь переходит достаточное количество энергии, то одна из молекул может образовать активированный комплекс данной реакции

$$A + A \longrightarrow A^\ddagger + A.$$

Уже при не очень высоких давлениях число столкновений будет достаточно велико, чтобы поддерживать равновесную концентрацию комплексов $A^\ddagger$. Согласно гл. IV, константу равновесия между начальным и активированным состояниями можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{c_A\, c_\ddagger}{c_A^2} = \frac{c_\ddagger}{c_A} = \frac{F'_\ddagger}{F_A}, \tag{73}$$

откуда

$$c_\ddagger = c_A \frac{F'_\ddagger}{F_A}, \tag{74}$$

56-1

где индекс $\ddagger$ обозначает активированное состояние. Из уравнения (132) гл. IV следует, что

$$\text{скорость реакции} = c_\ddagger \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} = \tag{75}$$

$$= c_A \frac{F'_\ddagger}{F_A} \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} = \tag{76}$$

$$= c_A \frac{F_\ddagger}{F_A} \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT}, \tag{77}$$

где $F_\ddagger$, как и выше, — сумма состояний на единицу объема, причем в ней не учитывается степень свободы, соответствующая движению вдоль координаты разложения. Множители, зависящие от начала отсчета энергии, исключены из суммы состояний обычным путем.

Из уравнения (77) видно, что скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации реагирующего вещества A. Таким образом, если справедливо основное предположение, выраженное уравнением (75), что скорость реакции определяется скоростью перехода через энергетический барьер, то реакция будет первого порядка. Хотя активация происходит при столкновении двух молекул, реакция все же получается первого порядка, так как активированное состояние состоит из простой молекулы $A^\ddagger$, а не из двойной молекулы $A_2^\ddagger$.

Трансмиссионный коэфициент в мономолекулярных реакциях. До сих пор в данном разделе мы еще не принимали во внимание трансмиссионного коэфициента. Однако в мономолекулярных реакциях он играет существенную роль, и потому мы специально остановимся на этом вопросе.

Реакция рассмотренного выше типа, т. е. реакция диссоциации молекулы A на B и C, состоит из двух стадий, которые могут определять ее скорость. Первой из них является активация, когда энергия столкнувшихся молекул превращается в энергию соответствующей степени свободы активированного комплекса*, а второй является переход активированного комплекса через потенциальный барьер, что приводит к разложению. Как и на стр. 275, обозначим через k_1 константу скорости активации, а через k_2 — константу скорости разложения. Если скорость реакции определяется первой стадией, то константа k_1 мала по сравнению с k_2, а если более медленной является вторая стадия, то, наоборот, константа k_2 мала по сравнению с k_1. Если перенос энергии происходит быстро, что, вообще говоря, имеет место при достаточно высоких давлениях, то константа k_2 будет

* Возможность того, что при известных условиях скорость реакции может определяться перераспределением энергии между внутренними степенями свободы, будет обсуждена ниже.

относительно мала, и если в уравнении (63) ею пренебречь по сравнению с $k'_1 c_A$, то в результате получится уравнение (64). Реакция будет первого порядка, и ее скорость будет зависеть от скорости, с которой активированные комплексы переходят через барьер. В этом случае применимы уравнение (77) и уравнения гл. I, в которых трансмиссионный коэфициент приближенно полагается равным единице.

С уменьшением давления число активирующих столкновений, пропорциональное квадрату давления газа, уменьшается гораздо быстрее, чем скорость перехода через барьер, и потому при достаточно низких давлениях скорость реакции будет определяться стадией превращения энергии. Отсюда следует, что в уравнение для скорости необходимо ввести трансмиссионный коэфициент, меньший единицы и зависящий от давления. Так как трансмиссионный коэфициент должен иметь одинаковое значение для прямой и обратной реакций (см. стр. 217), то для его определения можно рассмотреть обратную реакцию.

Если две частицы (атомы или молекулы) B и C при столкновении имеют достаточно высокую энергию, чтобы образовать активированный комплекс $A^{\ddagger}$, то последний будет стабилизироваться и превращаться в продукты реакции только в том случае, если имеется налицо третья частица, например молекула A, способная удалить избыток энергии. Предельный случай такого процесса наблюдается при соединении двух атомов водорода. Как было сказано на стр. 215, трансмиссионный коэфициент в отсутствии третьего тела может быть очень мал и иметь порядок величины 10^{-14}. Если ν_c представляет собой частоту столкновений между активированными молекулами $A^{\ddagger}$ и нормальными молекулами A и α_c — вероятность дезактивации при столкновении, то трансмиссионный коэфициент для рассматриваемого процесса будет равен

$$\varkappa = \frac{\alpha_c \nu_c}{A + \alpha_c \nu_c}, \tag{78}$$

где A — фактор частоты реакции, который можно принять равным $\boldsymbol{kT/h}$. Эта дробь равняется отношению числа систем $\alpha_c \nu_c$, которые дезактивируются и превращаются в молекулы A, к общему числу систем $A + \alpha_c \nu_c$, переходящих через энергетический барьер за единицу времени. Так как ν_c зависит от давления газа, то, очевидно, и трансмиссионный коэфициент, сохраняющий свое значение и для прямой реакции $A \to B + C$, будет зависеть от давления. Несомненно, что константы k_1 и k'_1 (стр. 275) при низких давлениях будут малы, так как трансмиссионный коэфициент $\varkappa$, от которого зависят эти константы, будет значительно меньше единицы. При этих условиях в уравнении (63) можно пренебречь членом $k'_1 c_A$ по сравнению с k_2, и в результате получится уравнение (65). Таким образом, мономолекулярная реакция при низких давлениях становится реакцией второго порядка.

Если мономолекулярная реакция состоит в разложении реагирующего вещества A на две или больше молекул, то имеется очень незначительная вероятность обратного перехода энергии активации на ту связь, которая разорвалась во время реакции. Однако, если реакция состоит в изомерном превращении, в результате которого получается только одна молекула, то при условии, что энергия активированной молекулы не будет быстро переноситься на различные внутренние степени свободы продукта реакции и затем удаляться при столкновениях с другими молекулами, система может вернуться в исходное состояние, и процесс будет обращен.

Если наиболее медленной стадией реакции является превращение энергии внутренних степеней свободы в поступательную энергию столкнувшихся молекул, то трансмиссионный коэфициент можно вычислить аналогичным способом. Такого рода случай, очевидно, наблюдается при реакциях цис-транс-изомеризации, имеющих низкие энергии активации и протекающих при низких давлениях (стр. 320). Трансмиссионный коэфициент и удельная скорость этих реакций зависят от общего давления. С другой стороны, если скорость реакции определяется скоростью переноса энергии между внутренними степенями свободы [77], то трансмиссионный коэфициент приближенно можно выразить следующим образом:

$$\varkappa = \frac{\sum_{i=1}^{m} \alpha_i \nu_i}{A + \sum_{i=1}^{m} \alpha_i \nu_i}, \tag{79}$$

где ν_i — частота „внутренних столкновений", т. е. частота, с которой появляется возможность переноса энергии на другие степени свободы, и α_i — вероятность переноса при внутреннем столкновении для i-й степени свободы, причем общее число степеней свободы равняется m. Так как ν_i не зависит от давления, то при этих условиях $\varkappa$ также не будет зависеть от общего давления в реагирующей системе. Такое положение, повидимому, имеет место при цис-транс-изомеризациях, идущих с высокой энергией активации (стр. 323).

Необходимо отметить, что рассмотренные выше три случая являются предельными, и могут возникнуть условия, несомненно часто встречающиеся, при которых ни одна из трех упомянутых стадий не определяет вполне скорость реакции. Этот случай будет промежуточным по отношению к разобранным выше.

Если в силу определенных условий медленной стадией реакции является перенос энергии, то активированные молекулы уже не будут больше находиться в равновесии с исходными. В этом случае скорость перехода системы через энергетический барьер следует вычислять при помощи квантовой механики тем же методом, который был применен при изучении цис-транс-изомеризации [78], хотя здесь возможен также и другой путь, описанный на стр. 319.

Совершенно независимо от природы той стадии, которая определяет скорость реакции, трансмиссионный коэфициент мономолекулярной реакции может иметь низкое значение в случае неадиабатического процесса, при котором происходит переход с одной поверхности потенциальной энергии на другую. Возможно, что именно этим обстоятельством обусловлено низкое значение фактора частоты для термического разложения закиси азота (стр. 327), хотя этот вопрос нельзя считать окончательно решенным. Низкое значение трансмиссионного коэфициента, даже при высоких давлениях для цис-транс-изомеризации с низкой энергией активации, было также объяснено на основе представлений о пересечении поверхностей потенциальной энергии (стр. 319).

Перенос энергии. Рассмотрим теперь механизм превращения энергии сталкивающихся молекул в энергию соответствующей степени свободы активированного комплекса. Как было показано выше, при низких давлениях эта стадия может определять скорость реакции.

Некоторые сведения относительно этого механизма переноса энергии можно получить при рассмотрении способности различных атомов или молекул удалять избыток энергии в реакциях соединения. В гл. III было показано, что молекула водорода, образующаяся при соединении двух атомов, может стабилизироваться только при условии, если некоторая часть ее колебательной энергии удаляется в виде кинетической или иной энергии путем столкновения с другим атомом или молекулой. Из рассмотрения поверхностей потенциальной энергии (рис. 24 и 25) можно сделать вывод, что одинаково возможен также и обратный процесс, а именно — превращение кинетической энергии одной молекулы в колебательную энергию другой. Поэтому молекула реагирующего вещества, претерпевающая мономолекулярное разложение, может приобретать свою энергию в результате переноса и перераспределения энергии при столкновении.

Эта точка зрения подкрепляется тем фактом, что некоторые газы особенно эффективно увеличивают скорости мономолекулярных реакций, доводя их до скорости, характерной для высокого давления. Например, в присутствии водорода скорости разложения пропионового альдегида и других альдегидов и эфиров остаются высокими даже при значительном снижении парциального давления реагирующих веществ. С другой стороны, добавление азота или гелия оказывает лишь сравнительно небольшое влияние на падение скорости реакции, наблюдаемое при низких давлениях. Влияние добавляемых газов изучалось в различных мономолекулярных реакциях, и было найдено, что никакое количество газа не может увеличить удельную скорость реакции на величину большую, чем ее предельное значение при высоких давлениях. Отсюда следует думать, что добавление посторонних молекул не сказывается на результате суммарной химической реакции и что их функция состоит лишь в том, чтобы поддерживать равновесную концентрацию

активированных молекул. Однако надо напомнить, что те добавляемые вещества, которые являются наиболее эффективными в этом отношении, в некоторой степени взаимодействуют с диссоциирующими молекулами (ср. стр. 120). Ниже мы еще вернемся к этому вопросу [79].

Относительную эффективность различных молекул в переносе энергии на одну или несколько степеней свободы, необходимых для образования активированного комплекса, можно найти следующим образом. Предположим, что мономолекулярное разложение вещества A происходит в присутствии постороннего вещества X, с которым при условиях эксперимента оно заметно не реагирует. Тогда образование активированного комплекса можно рассматривать как равновесный процесс

$$A + A \rightleftharpoons A^{\ddagger} + A$$

и

$$A + X \rightleftharpoons A^{\ddagger} + X.$$

Обозначим удельные скорости прямых реакций через k_1 и k_X и скорости обратных реакций — через k_1' и k_X'. Удельную скорость разложения активированного комплекса

$$A^{\ddagger} \rightarrow B + C,$$

как и выше, обозначим через k_2. По аналогии с предыдущим (стр. 275) нетрудно видеть, что

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_{\ddagger} = k_2 \frac{k_1 c_A^2 + k_X c_A c_X}{k_1' c_A + k_X' c_X + k_2}. \qquad (80)$$

Варьируя скорости реакции путем изменения концентраций веществ X и A, т. е. c_X и c_A, можно вычислить значение k_X, представляющее собой эффективность молекул X в переносе энергии при столкновениях, и сравнить это значение с эффективностью k_1 самой молекулы A. Некоторые из результатов, полученные для отношения k_X/k_1 при мономолекулярном разложении окиси фтора [80], закиси азота [81] и азометана [82], приведены в табл. 27.

Молекулы вещества, подвергающегося разложению, не оказывают на реакцию специфического действия, и в некоторых случаях посторонний газ даже более эффективен в поддержании равновесной концентрации активированных молекул. Эффективность в переносе энергии в целом меньше для инертных газов. Этого можно было ожидать, так как инертные газы не склонны к химическому взаимодействию с реагирующими веществами (ср. стр. 120).

Если способность посторонних газов поддерживать равновесную концентрацию активированных комплексов и, следовательно, предотвращать падение скорости мономолекулярной реакции приписать их способности превращать часть своей энергии в колебательную энергию

Таблица 27

Относительная эффективность газов в переносе энергии при мономолекулярном разложении

Добавленный газ	F_2O (250°C)	N_2O (653°C)	Азометан (310°C)
He	0,40	0,66	0,07
Ar	0,82	0,20	—
Kr	—	0,18	—
SiF_4	0,88	—	—
N_2	1,01	0,24	0,21
O_2	1,13	0,23	—
F_2	1,13	—	—
CO	—	—	0,13
CH_4	—	—	0,20
CO_2	—	1,32	0,25
H_2O	—	1,5	0,46
D_2	—	—	0,46

реагирующей молекулы, то можно ожидать некоторого параллелизма между их эффективностью в этом отношении и способностью удалять избыток колебательной энергии в реакциях соединения. Для реакции соединения

$$A + B + X \rightarrow AB^{\ddagger} + X \rightarrow AB + X^*$$

применима та же потенциальная поверхность, что и для обратной мономолекулярной реакции

$$AB + X^* \rightarrow AB^{\ddagger} + X \rightarrow A + B + X,$$

где X^* представляет собой постороннюю молекулу, обладающую относительно высокой поступательной энергией[1]. Отсюда следует, что способность посторонней молекулы осуществлять обмен поступательной энергии на колебательную энергию данной молекулы должна проявляться в обоих направлениях. В связи с этим интересно рассмотреть относительную эффективность различных газов в облегчении соединения атомов галоида. Экспериментальные результаты приведены в табл. 28 [83].

Как и следовало ожидать, инертные газы обладают наименьшей эффективностью, что следует также из табл. 27. Точного параллелизма между результатами по эффективности переноса энергии в двух противоположных направлениях, конечно, и нельзя было ожидать, за исключением тех случаев, когда реакция в обоих направлениях является одной и той же. Общее сходство результатов в табл. 27 и 28 представляет несомненный интерес.

[1] Если X представляет собой атом, то его энергия будет чисто поступательной, но если X — молекула, то избыточная энергия может быть распределена и между другими степенями свободы.

Таблица 28

Относительная эффективность газов в каталитическом действии на соединение атомов галоида

	He	Ar	H_2	N_2	O_2	CH_4	CO_2
Бром	1,00	1,68	2,85	3,25	4,10	4,65	7,15
Иод	1,00	1,94	2,16	3,60	5,67	6,57	9,85

Перенос энергии при столкновениях молекул играет роль также в явлениях, связанных с влиянием посторонних газов на дисперсию звука высокой частоты. Скорость звука зависит от частоты вследствие того, что обмен энергией между внешними (поступательными) и внутренними (колебательными) степенями свободы происходит медленно. Уменьшение дисперсии скорости звука под влиянием постороннего газа рассматривается поэтому как мера эффективности этого газа в переносе энергии. В табл. 29 приведены некоторые экспериментальные данные о такой эффективности [84].

Таблица 29

Относительная эффективность газов в переносе энергии, полученная на основании данных о дисперсии звука

Добавленный газ	Хлор	Закись азота	Углекислота
N_2	0,88	—	—
Ar	1,1	—	1,0
He	33,3	3,3	33,3
D_2	—	12,5	—
H_2	50,0	9,1	125
CO	107	1,6	—
CH_4	200	6,7	25
HCl	200	—	500
NH_3	—	12,5	—
H_2O	—	—	2000

Хотя инертные газы и здесь относительно неэффективны, влияние гелия в некоторых случаях больше, чем можно было ожидать. Тем не менее, если между добавляемым газом и тем газом, в котором измеряется скорость звука, имеется заметное взаимодействие, то эффективность добавленного газа будет относительно высокой. Следует отметить, что некоторое расхождение между результатами, полученными из данных о дисперсии звука и из данных о скоростях хими-

ческих реакций, не является неожиданным, так как в первом случае температуры настолько низки, что большинство молекул находится на низких энергетических уровнях. Рассматриваемую систему тогда можно представить в виде материальной точки, движущейся в глубине энергетической долины, и если добавленный газ не имеет особенно высокой реакционной способности, то поверхность потенциальной энергии в этой области будет иметь малую кривизну. Поэтому общее соотношение между эффективностью в переносе энергии в этих условиях и реакционной способностью, найденной при высоких температурах, здесь может проявляться в значительно меньшей степени.

В простейшем случае приближения атома или молекулы X к двухатомной молекуле AB перенос энергии происходит в тот момент, когда молекулы находятся на достаточно близком расстоянии друг от друга в той области потенциальной поверхности, где начинается искривление ложбины, вдоль которой пролегает путь реакции. Тогда в молекуле AB возбуждаются колебательные уровни энергии, а молекула (атом) X теряет эквивалентное количество энергии, которая является исключительно поступательной, если X представляет собой атом.

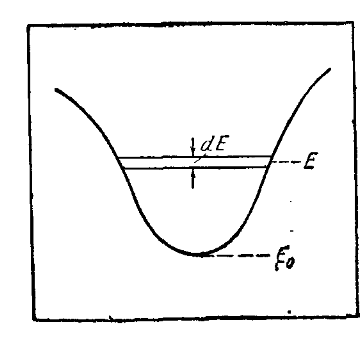


Рис. 75. Сечение поверхности потенциальной энергии вдоль седловины.

Если реагирует многоатомная молекула, то прежде, чем образуется активированный комплекс, колебательная энергия должна перейти на одну или две избранные связи из многих возможных. В этом случае необходимо воспользоваться многомерной потенциальной поверхностью и рассмотреть ее кривизну в той области, которая соответствует данной связи. Отсюда следует, что влияние постороннего газа будет обусловлено его взаимодействием с той связью, которая должна разорваться, а не с молекулой в целом.

С этой точки зрения скорость активации, которая определяет общую скорость реакции в области низких давлений, является функцией общей энергии сталкивающихся частиц. Чем больше эта энергия, тем легче система будет приходить в активированное состояние. Вероятность активации будет зависеть от ширины седловины при данном значении E, через которую система проходит, преодолевая барьер. Предположим, что рис. 75 представляет собой поперечное сечение потенциальной поверхности вдоль средней линии, проходящей через вершину барьера, и пусть E_0 будет минимальная энергия, необходимая для образования активированного состояния. Ширина углубления связана с разностью энергий E и E_0 и может быть представлена в форме $(E-E_0)^n$. Для малых значений $E-E_0$, когда колебания имеют гармонический характер, n равно 0,5 и увеличивается с возрастанием E. Вероятность активации P, входящей в константу k_1 (стр. 275), в общем случае выражается следующим образом

$$P \sim (E-E_0)^n\,dE \qquad (81)$$

для энергии, лежащей в интервале E и $E+dE$. Общая вероятность того, что молекула будет иметь энергию между E_0 и E, равна

$$\int_{E_0}^{E}(E-E_0)^n\,dE \sim (E-E_0)^{n+1} \qquad (82)$$

[ср. уравнение (72), стр. 278]. Чтобы определить скорость образования активированных комплексов и, следовательно, скорость реакции, необходимо проинтегрировать вероятность $(E-E_0)^n\,dn$ по всем энергиям от E_0 до бесконечности. Однако поскольку ничего неизвестно о распределении энергии в неравновесных условиях или о величине n для высоких значений энергии E, то количественных результатов получить не удается, если только не вводить новых предположений.

Изменение энтропии в мономолекулярных реакциях. Так как скорость мономолекулярной реакции можно выразить в виде произведения kc_A, где k — удельная скорость реакции, то из уравнения (77) следует, что

$$k=\frac{kT}{h}\cdot\frac{F^{\ddagger}}{F_A}\,e^{-E_0/RT}= \qquad (83)$$

$$=\frac{kT}{h}K^{\ddagger}= \qquad (84)$$

$$=\frac{kT}{h}\,e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}\,e^{\Delta S^{\ddagger}/R}. \qquad (85)$$

Если $\Delta H^{\ddagger}$ заменить на экспериментальное значение энергии активации, то уравнение (85) можно написать в форме [ср. уравнение (177), стр. 201]:

$$k=\varkappa e\,\frac{kT}{h}\,e^{-E_{\text{эксп}}/RT}\,e^{\Delta S^{\ddagger}/R}, \qquad (86)$$

причем здесь введен ранее опущенный трансмиссионный коэфициент $\varkappa$.

Как было отмечено в гл. I, можно ожидать, что активированный комплекс в мономолекулярной реакции подобен исходной молекуле, и, следовательно, энтропия активации должна быть в общем случае небольшой. Другими словами, фактор частоты A в мономолекулярных реакциях должен быть порядка 10^{13}—10^{14} сек.$^{-1}$. Следует отметить, что поскольку удельная скорость мономолекулярной реакции не зависит от выбора единиц концентрации, то о последних ничего не было сказано при рассмотрении фактора частоты. Кроме того, значение $\Delta S^{\ddagger}$ не зависит от выбора стандартного состояния (см. стр. 201).

Несмотря на то, что мономолекулярные реакции редко протекают по простой схеме без цепного механизма или других осложнений, результаты табл. 30 [85] оправдывают наши ожидания.

Таблица 30

Изменения энтропии в мономолекулярных газовых реакциях

Разлагающееся вещество	T, °K	A, сек$^{-1}$	E, ккал	ΔS, $\frac{кал}{градус}$
N_2O_5	300	$4,8 \cdot 10^{18}$	24,7	—2,5
$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$	780	$1,6 \cdot 10^{13}$	58,5	2,5
n-$C_3H_7O \cdot NO$	500	$2,7 \cdot 10^{14}$	37,7	3,0
CH_3N_3	500	$3,0 \cdot 10^{15}$	43,5	8,2
C_2H_5I	550	$1,8 \cdot 10^{13}$	43,0	—1,2
$CH_3N:N \cdot CH_3$	600	$8,0 \cdot 10^{15}$	50,0	10,8
$(CH_3)_2O$	700	$6,3 \cdot 10^{14}$	52,0	5,5
$Si(CH_3)_4$	950	$1,7 \cdot 10^{14}$	78,8	2,2

При вычислении значений $\Delta S^{\ddagger}$, приведенных в табл. 30, предполагалось, что трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ равен единице. Скорости реакции настолько велики, что это предположение вполне оправдывается. Однако во многих случаях факторы частоты имеют порядок величины 10^{10} или меньше. По тем же причинам, которые были изложены на стр. 279, эти низкие значения могут быть обусловлены низкими значениями трансмиссионного коэфициента. Однако в других случаях возможно, что процесс активации сопровождается значительным уменьшением энтропии. Например, для разложения этилидендиацетата и других эфиров с общей формулой $R \cdot CH(O \cdot CO \cdot R)_2$ [86] энтропии активации, вычисленные в предположении, что трансмиссионный коэфициент равен единице, составляют от —10 до —18 *ккал*/градус. В этих реакциях активированные комплексы могут содержать большее число связей, чем первоначальные молекулы, например

```
H   O·CO·R'      H   O·  O       H          CO·R'
 \ /              \ //\ //        \        /
  C         →      C   C     →     CO + O
 / \              / \ / \         /        \
R   O·CO·R''     R   O   R'      R          CO·R''
                     |
                   CO·R''
первоначальное   активированное   конечное
состояние        состояние        состояние
```

Таким образом, три степени свободы внутреннего вращения начального состояния в активированном состоянии превращаются в колебательные. Такое изменение будет сопровождаться уменьшением энтропии.

Это, конечно, соответствует большему ограничению движения в активированном комплексе, чем в реагирующей молекуле.

Интересно отметить, что реакции, при которых происходит разрыв кольца [87] и которые можно поэтому рассматривать как реакции, по своему характеру обратные реакции разложения этилидендиацетата, сопровождаются относительно бо́льшим увеличением энтропии. Значения $\Delta S^{\ddagger}$ для разложения окиси этилена и триоксиметилена равны +7,5 и +17,5 *кал*/град. соответственно. Высокая энтропия активации ряда реакций, в которых происходит образование метильных радикалов, например разложение азометана, приписывается значительной вращательной энергии метильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ V

1. H. Eyring, M. Polanyi, Z. physik. Chem. B, **12**, 279 (1931); J. O. Hirschfelder, H. Eyring, B. Topley, J. Chem. Phys. **4**, 170 (1936); см. также L. Farkas и E. Wigner, Trans. Faraday Soc. **32**, 708 (1936).
2. K. H. Geib и P. Harteck, Z. physik. Chem. (Bodenstein Festband), 849 (1931); A. Farkas, L. Farkas, Proc. Roy. Soc. **152 A**, 124, (1935).
3. Geib и Harteck — ссылка 2.
4. Farkas и Farkas — ссылка 2.
5. E. A. Guggenheim и J. Weiss, Trans. Faraday Soc. **34**, 57 (1938).
6. Guggenheim, Weiss — ссылка 5.
7. H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2537 (1931); J. O. Hirschfelder и F. Daniels (частное сообщение).
8. H. Eyring, H. Gershinowitz, C. E. Sun, J. Chem. Phys. **3**, 786 (1935).
9. J. Amdur, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2347 (1938).
10. Eyring, Gershinowitz, Sun — ссылка 8.
11. Eyring, Gershinowitz, Sun — ссылка 8.
12. См., например, R. H. Fowler и E. A. Guggenheim, „Statistical Thermodynamics", стр. 79, Кэмбридж, 1939.
13. I. Amdur, J. Am. Chem. Soc. **57**, 856 (1935).
14. H. M. Smallwood, ibid. **56**, 1542 (1934); Amdur — ссылка 13, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2347 (1938); W. Steiner, Trans. Faraday Soc. **31**, 623 (1935).
15. H. Eyring, J. O. Hirschfelder и H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **4**, 479 (1936).
16. A. Wheeler, B. Topley и H. Eyring, ibid. **4**, 178 (1936).
17. J. L. Magee, ibid. **8**, 677 (1940).
18. W. H. Rodebush и W. C. Klingelhoefer, J. Am. Chem. Soc. **55**, 130 (1930); см. также J. C. Morris, R. N. Pease, J. Chem. Phys. **3**, 796 (1935).
19. Ср. Rodebush и Klingelhoefer — ссылка 18; W. Steiner, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. **173, A**, 503 (1939); J. C. Morris и R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc. **61**, 396 (1939).
20. Magee — ссылка 17.
21. G. R. Rollefson, J. Chem. Phys. **2**, 144 (1934); Steiner и Rideal — ссылка 19.
22. Steiner и Rideal — ссылка 19.
23. Eyring — ссылка 7; J. C. Morris — не опубликовано.
24. Wheeler, Topley и Eyring — ссылка 16.

25. M. Bodenstein и H. Lütkemeyer, Z. physik. Chem. **114**, 208 (1924); F. Bach, K. F. Bonhoeffer и E. A. Moelwyn-Hughes, ibid. B **27**, 71 (1934); см. также Morris и Pease — ссылка 18.
26. Morris и Pease — ссылка 18.
27. W. Steiner, Proc. Roy. Soc. **173, A,** 531 (1939).
28. Wheeler, Topley и Eyring — ссылка 16.
29. M. Bodenstein, Z. physik. Chem. **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897); **29**, 295 (1898); ср. W. C. McC. Lewis, J. Chem. Soc. **113**, 471 (1918); см. также L. S. Kassel „Kinetics of Homogeneous Gas Reactions," стр. 154 (1932); C. N. Hinshelwood, „Kinetics of Chemical Change," Oxford University Press, 4-е изд., стр. 100 (1940).
30. Eyring — ссылка 7.
31. G. E. Kimball и H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3876 (1932).
32. H. E. Eyring и L. S. Kassel, ibid. **55**, 2796 (1933).
33. W. D. Bonner, W. L. Gore, D. M. Yost, ibid. **57**, 2723 (1935).
34. W. Altar и H. Eyring, J. Chem. Phys. **4**, 661 (1936); A. Sherman и N. Li, J. Am. Chem. Soc. **58**, 690 (1936).
35. A. Sherman и C. E. Sun, ibid. **56**, 1096 (1934); A. Sherman, O. T. Quimby, O. Sutherland, J. Chem. Phys. **4**, 732 (1936).
36. Sherman и Sun — ссылка 35; Sherman, Quimly и Sutherland — ссылка 35.
37. Sherman и Sun — ссылка 35; ср. R. M. Purkayasta и J. C. Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **2**, 261 (1926); **4**, 409, 553 (1927); W. H. Bauer и F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **56**, 738 (1934).
38. H. Eyring, A. Sherman и G. E. Kimball, J. Chem. Phys. **1**, 586 (1933); см. также L. S. Kassel, ibid. **1**, 749 (1933).
39. См., например, J. Thiele, Ann. **306**, 87 (1899); E. Erlenmeyer, ibid. **316**, 43 (1901); A. Lapworth, J. Chem. Soc. **121**, 416 (1922); W. O. Kermack, R. Robinson, ibid. **121**, 427 (1922).
40. G. B. Heisig, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1297 (1933); см. также A. Sherman и H. Eyring, ibid. **54**, 2661 (1932).
41. A. Sherman, C. E. Sun и H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 49 (1935).
42. См., например, G. Dougherty, H. S. Taylor, J. Phys. Chem. **27**, 533 (1923); P. Sabatier, Ind. Eng. Chem. **18**, 1006 (1926).
43. Ср. L. Pauling, J. Chem. Phys. **1**, 362, 606 (1933).
44. E. Gorin, W. Kauzmann, J. Walter и H. Eyring, ibid. **7**, 633 (1939).
45. J. H. Van Vleck, ibid. **1**, 183 (1933); см. также H. H. Voge, ibid. **4**, 581 (1936).
46. Gorin и др. — ссылка 44; E. Bergmann, M. Polany и A. Szábo, Z. physik. Chem. **B**, **20**, 161 (1933); R. A. Ogg и M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31**, 482 (1935); ср. F. O. Rice, E. Teller, J. Chem. Phys. **6**, 489 (1938).
47. Gorin и др. — ссылка 44.
48. H. von Hartel и M. Polanyi. Z. Physik. Chem. **B**, **11**, 97 (1930); H. S. Taylor, C. Rosenblum, J. Chem. Phys. **6**, 119 (1938).
49. N. R. Trenner, K. Morikawa и H. S. Taylor, ibid. **5**, 203 (1937). E. W. R., Steacie, ibid., **6**, 38. (1938).
50. H. S. Taylor, J. Phys. Chem. **42**, 763 (1938).
51. A. Farkas и H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. **157**, **A**, 625 (1936).
52. A. Farkas и P. Harteck, Z. physik. Chem. **B**, **25**, 257 (1937).
53. H. S. Taylor и J. C. Jungers, J. Chem. Physik **2**, 452 (1934).
54. E. Gorin, Acta Physicochim. URSS **9**, 691 (1938); Gorin и др. — ссылка 44.
55. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **1**, 492 (1933).
56. H. Sponer, „Molekülspektren", том 1, стр. 85, Berlin (1935).
57. J. B. Howard, J. Chem. Phys. **5**, 442 (1937).

58. J. D. Kemp и K. J. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. **59**, 276 (1907).
59. M. G. Evans и E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. **34**, 614 (1938); M. G. Evans, ibid. **35**, 824 (1939).
60. G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc. **58**, 123 (1936).
61. Evans — ссылка 59.
62. H. M. Stanley, J. E. Youell и J. B. Dymock, J. Soc. Chem. Ind. **53**, 206 (1934); M. B. Краузе, M. C. Немцов, E. A. Соскина, Compt. rend. URSS **3**, 262, 301 (1934); ЖОХ **5**, 343, 382 (1935).
63. F. Jahn, J. Am. Chem. Soc. **61**, 798 (1939).
64. R. N. Pease, ibid. **53**, 613 (1931).
65. W. E. Vaughan, ibid. **56**, 3863 (1932); Kistiakowsky и Lacher — ссылка 60; J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky и W. H. Mears, J. Chem. Phys. **5**, 682 (1937).
66. L. S. Kassel, J. Phys. Chem. **34**, 1777 (1930); „Kinetics of Homogeneous Gas Reactions" — Chemical Catalog, Co. Inc., гл. IV и IX (1932); C. N. Hinshelwood „Kinetics of Chemical Change". Oxford University Press, 4 изд. гл. VI (1940).
67. H. Gershinowitz и H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **57**, 985 (1935).
68. G. B. B. M. Sutherland, Proc. Roy. Soc. **141 A**, 342 (1933).
69. E. Briner, W. Pfeiffer и G. Malet, J. Chim. phys. **21**, 25 (1924); M. Bodenstein и др., Z. Elektrochem. **24**, 183 (1918); Z. physik. Chem. **100**, 87, 106 (1922).
70. M. Trautz и др., Z. anorg. Chem. **88**, 285 (1914); **97**, 241 (1916); **110**, 237 (1920); A. von Kiss, Rec. Trav. Chim. **42**, 112, 665 (1923); **43**, 68 (1924).
71. M. Trautz и V. P. Dalal, Z. anorg. Chem. **102**, 149 (1918).
72. C. N. Hinshelwood и T. E. Green, J. Chem. Soc. **129**, 720 (1926); J. W. Mitchell, C. N. Hinshelwood, ibid. 378 (1936).
73. F. A. Lindemann, Trans. Faraday Soc., **17**, 599 (1922); см. также Hinschelwood — ссылка 66, гл. V.
74. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. **113**, **A**, 230 (1926); R. H. Fowler и E. K. Rideal, ibid. **113**, **A**, 570 (1927); ср. G. N. Lewis и D. F. Smith, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1508 (1925).
75. O. K. Rice и H. C. Ramsperger, ibid. **49**, 1617 (1927); **50**, 617 (1928).
76. L. S. Kassel, J. Phys. Chem. **32**, 225 (1925); „Kinetics of Homogeneous Gas Reactions" — Chemical Catalog Co., Inc., гл. V, (1932). См. также E. Patat, Z. Elektrochem. **42**, 85 (1936).
77. Ср. E. A. Guggenheim и J. Weiss, Trans. Faraday Soc. **34**, 57 (1938).
78. J. L. Magee, W. Shand и H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **63**, 677 (1941).
79. Ср. J. Franck и A. Eucken, Z. physik. Chem. **B**, **20**, 460 (1933).
80. W. Koblitz и H. J. Schumacher, ibid. **B**, **25**, 283 (1936).
81. M. Volmer и др., ibid. **B**, **19**, 85 (1932); **B**, **21**, 257 (1933); **B**, **25**, 81 (1934).
82. D. V. Sickman и O. K. Rice, J. Chem. Phys. **4**, 608 (1936).
83. E. Rabinowitch и W. C. Wood, Trans. Faraday Soc. **31**, 689 (1935); **32**, 907 (1936); J. Chem. Phys. **4**, 497 (1936).
84. A. Eucken, Oester. Chem. Ztg. 1 (1935); см. O. Oldenberg и A. A. Frost, Chem. Rev. **20**, 99 (1937); E. Patat, Z. Elektrochem. **42**, 265 (1936).
85. Данные из H. J. Schumacher, „Chemische Gasreaktionen", T. Steinkopf, 1938; Patat — ссылка 84.
86. C. C. Coffin, Can. J. Res. **5**, 636 (1931); **6**, 417 (1932).
87. H. C. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc. **49**, 912, 1495 (1927); O. K. Rice, H. Gershinowitz, J. Chem. Phys. **3**, 479 (1935).

Глава VI

РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ ЧЕРЕЗ ВОЗБУЖДЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Фотохимические реакции. — В рассмотренных до сих пор реакциях атомы и молекулы оставались в основных электронных состояниях. Можно считать, что такие реакции ограничиваются одной потенциальной поверхностью, которая является низшей из ряда поверхностей. Остальные расположены настолько высоко, что обычно не играют заметной роли в реакции. Однако в фотохимических процессах реагирующая система в результате поглощения света приобретает энергию для возбуждения электронов и переходит на один из более высоких уровней энергии. Это поглощение энергии в общем случае сопровождается диссоциацией возбуждаемой молекулы, что может произойти непосредственно или в результате вторичных процессов. Появившиеся при этом атомы или радикалы вступают в реакции, которые определяются чисто термическими условиями, рассмотренными в предыдущих главах. Например, кинетика фотохимической реакции между водородом и бромом в основном та же самая, что и в случае термической реакции, несмотря на то, что в первом случае атомы брома образуются в результате поглощения лучистой энергии, а во втором случае получаются в результате диссоциации молекул брома при высокой температуре.

Ввиду этого теория абсолютных скоростей реакций может дать мало нового для понимания фотохимических реакций. Для изучения первой стадии, т. е. поглощения света, лучше всего применять спектроскопические методы. К последующим стадиям можно применить теорию абсолютных скоростей реакций таким же путем, как и для других реакций.

Влияние переходов, не сопровождаемых излучением[1]. При помощи второго закона термодинамики можно показать, что эффективность возбуждения нормальных или уже возбужденных атомов или молекул при обычных термических столкновениях ограничивается некоторым условием.

Рассмотрим один моль, т. е. N атомов ртути, находящихся в возбужденном состоянии 6^3P_0 в смеси с инертным газом. Разность E_1

между энергией этого состояния и энергией нормального 6^1S_0 состояния почти точно равна свободной энергии. Предположим, что N_1 возбужденных атомов ртути благодаря столкновениям возбуждаются до более высокого состояния 6^3P_1, энергия которого по отношению к основному состоянию равна E_2. При таком возбуждении количество энергии, равное $N_1(E_2-E_1)/N$, превращается из тепловой энергии молекул инертного газа в свободную энергию возбуждения ртути. Это увеличение свободной энергии части атомов должно быть скомпенсировано по меньшей мере равным по величине уменьшением свободной энергии, обусловленным переходом без излучения других атомов ртути с первого возбужденного уровня на основной. Если число таких переходов будет N_2, то уменьшение свободной энергии равно $N_2(E_1/N)$ и, следовательно, энергия $N_1(E_2-E_1)/N$ должна быть равна или меньше этой величины. Так как N равняется сумме N_1 и N_2, то

$$\frac{N_1}{N} \leqslant \frac{E_1}{E_2} \quad \text{и} \quad \frac{N_2}{N_1} \geqslant \frac{E_2-E_1}{E_2}.$$

Отсюда видно, что второй закон термодинамики определяет верхний предел эффективности возбуждения атомов или молекул в результате переходов, не сопровождаемых излучением. Таким же образом ограничивается число квантов энергии N_1/E_1, которое может излучаться.

Хемилюминесценция. В фотохимических процессах химическое превращение начинается с поглощения света. Однако имеется интересный вид реакций, в которых происходит обратное, именно — химическое превращение сопровождается испусканием света. О таких реакциях говорят, что они сопровождаются „хемилюминесценцией". В них следует рассматривать две или более потенциальных поверхности, причем при определенных условиях может происходить переход с нижней поверхности на более высокую. После завершения химического превращения, происходящего на поверхности более высокой энергии, результирующая система возвращается на нижнюю поверхность, что сопровождается излучением. Это и есть та радиация, которая составляет хемилюминесценцию.

Следует различать два механизма люминесценции. Схема одного из них изображена на рис. 76. Когда реагирующая система, находясь на нижней поверхности A_1, достигает активированного состояния $A_1^{\ddagger}$, то вблизи места пересечения поверхностей имеется некоторая вероятность перехода системы на верхнюю поверхность (ср. стр. 151). Достигнув состояния B_2, система излучает свет частоты ν и возвращается в состояние B_1, которое представляет собой продукты реакции в их низшем энергетическом состоянии.

Другая возможность состоит в переходе с нижней поверхности на верхнюю в результате поглощения света в начальном состоянии (переход от A_1 к A_2 на рис. 77). Система A_2 затем реагирует и переходит

в B_2, откуда возвращается в нижнее состояние B_1 и одновременно излучает свет.

Максимальный выход фотонов в реакции, сопровождаемой хемилюминесценцией, может быть вычислен при помощи результатов, полученных выше при рассмотрении переходов, не сопровождаемых излучением. Приведенное соотношение можно обобщить в следующей форме:

$$\frac{N_1}{N} \leqslant \frac{\Delta F}{E},$$

где N_1/N — выход фотонов (парциальный квантовый выход), т. е. доля возбужденных молекул, испускающих свет, ΔF — уменьшение свободной энергии в результате хемилюминесцентной реакции, и E — энергия излучаемого кванта. Если ΔF больше E, то в такой реакции нет никаких ограничений для выхода фотонов. Из предыдущего ясно, что

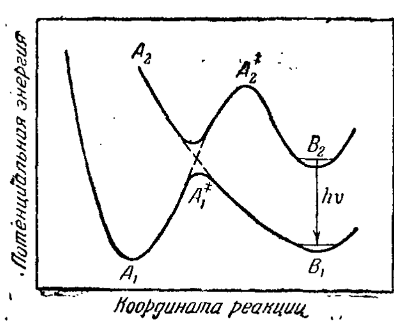


Рис. 76. Хемилюминесценция при пересечении поверхностей потенциальной энергии.

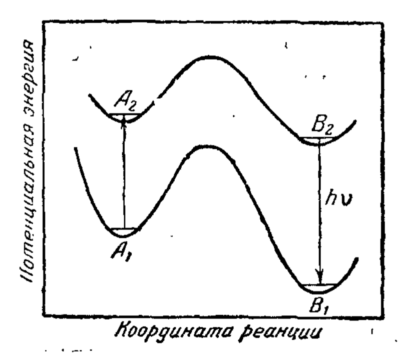


Рис. 77. Хемилюминесценция в результате поглощения света в начальном состоянии.

эндотермическая реакция может сопровождаться хемилюминесценцией при условии, если имеет место уменьшение свободной энергии. Максимум квантового выхода определяется отношением изменения свободной энергии к величине излучаемого кванта. В какой степени этот максимум достигается в действительности, зависит от механизма реакции.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ГАЛОИДОВ

Реакции между щелочными металлами и галоидами. Особенно интересная группа хемилюминесцентных реакций с участием щелочных металлов (главным образом натрия) и галоидов или некоторых галоидных соединений — была изучена Поляньи и его сотрудниками [2]. Эти реакции распадаются на три главных класса, в которых участвуют, с одной стороны, пары щелочного металла и, с другой — 1) галоид, 2) неорганические галоидные соединения или 3) органические галоидные соединения. Реакции первых двух классов всегда сопровождаются

люминесценцией, но реакции третьего класса сопровождаются заметным излучением только в том случае, если галоидопроизводная молекула содержит более чем один атом галоида.

Как было установлено, во всех хемилюминесцентных реакциях с участием натрия излучаемый свет соответствует D-линии натрия. Это означает, что на одной из стадий реакции образуется возбужденный атом натрия, который при переходе в основное состояние дает характерное для него излучение.

Если взять реакцию между натрием и хлором, как типичный пример реакций первого класса, то начальной стадией, вероятно, является

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl. \qquad (1)$$

Так как скорость этого процесса почти точно совпадает со скоростью, вычисленной на основании простой теории столкновений, то естественно предположить, что его энергия активации равна нулю. Наблюдаемая скорость в действительности несколько больше, чем вычисленная на основании обычных радиусов кинетической теории газов; причина этого будет выяснена ниже (стр. 303).

То, что реакция (1) действительно происходит, подтверждается наличием атомов хлора в реакционной смеси, которые были обнаружены химически. Теплота, выделяющаяся в результате этой реакции, составляет, однако, всего 40,7 *ккал* и, следовательно, недостаточна для возбуждения атома натрия, для чего требуется по крайней мере 48,3 *ккал*.

Атомы хлора, получающиеся в реакции (1), могут, вообще говоря, прореагировать с атомами натрия и дать хлористый натрий. Однако, как будет показано ниже, такая реакция, аналогично другим подобным реакциям соединения двух атомов (ср. стр. 215), при отсутствии третьего тела протекает исключительно медленно. Если влияние стенок в этом отношении мало, то атомы хлора реагируют с молекулами Na_2 следующим образом:

$$Na_2 + Cl = NaCl + Na. \qquad (2)$$

Наличие этой реакции частично подтверждается тем фактом, что интенсивность люминесценции уменьшается с увеличением температуры вследствие диссоциации молекул Na_2; теплота диссоциации Na_2, вычисленная из этих данных, хорошо совпадает со значением, полученным спектроскопически. Кроме того, интенсивность хемилюминесценции изменяется пропорционально квадрату давления паров натрия, состоящих главным образом из атомов, как и следовало ожидать на основании уравнения (2).

Если бы хлористый натрий, полученный таким путем, находился в низшем (ионном) состоянии, то выделившаяся теплота составляла бы около 75 *ккал*, что достаточно для возбуждения D-линии натрия. На первый взгляд может показаться, что возбужденный атом натрия получается непосредственно по реакции (2). Но данные по тушению люминесценции, повидимому, свидетельствуют против такого предположения.

Влияние веществ, тушащих люминесценцию, заметно больше, чем можно было бы ожидать, если бы процесс состоял только из столкновений между посторонними частицами и атомами натрия. Поэтому было сделано предположение, что энергия реакции (2) передается не атому натрия, а молекуле хлористого натрия, у которой возбуждаются колебательные состояния (NaCl*):

$$Na_2 + Cl = NaCl^* + Na. \qquad (2a)$$

Возбужденная молекула при столкновении с атомом натрия, вероятно, передает ему свою дополнительную колебательную энергию, которая превращается в энергию его электронного возбуждения

$$NaCl^* + Na = NaCl + Na^*. \qquad (3)$$

Полученный таким образом возбужденный атом натрия излучает избыточную энергию обычным путем. Так как возбужденная молекула хлористого натрия не сразу передает избыточную энергию атому натрия, то влияние тушащих частиц будет больше, чем в том случае, если они должны были бы отводить избыточную энергию непосредственно от действительного излучателя, т. е. от возбужденного атома натрия.

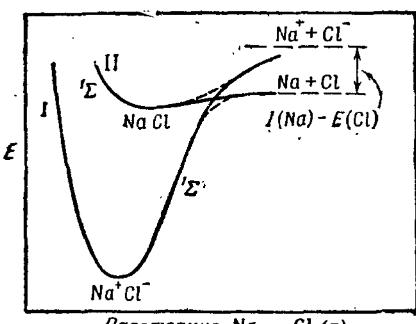


Рис. 78. Поверхности потенциальной энергии для реакций между атомами щелочного металла и хлора (*Меги*).

Тщательное исследование [3] возможных потенциальных поверхностей для системы натрий-хлор показало, однако, что имеется три возможных механизма для реакции между Na_2 и Cl. Два из них ведут непосредственно к возбужденным атомам натрия, а третий соответствует описанному выше процессу, в котором образуются возбужденные молекулы хлористого натрия. Образование этих молекул объясняет результаты опытов по тушению люминесценции. Однако последние не исключают полностью возможности прямого образования возбужденных атомов натрия согласно реакции (2).

Прежде чем рассматривать различные возможные реакции между Na_2 и Cl, рассмотрим взаимодействие атомов натрия сначала с атомами хлора и затем с молекулой хлора.

Реакция между щелочным металлом и атомами галоида. Основное состояние хлористого натрия соответствует ионной (полярной) форме Na^+Cl^-; однако имеется также гомеополярное состояние NaCl с более высокой потенциальной энергией. Изменение потенциальной энергии с изменением расстояния Na — Cl для двух низших состояний ($'\Sigma$) хлористого натрия изображено на рис. 78, где кривая I соответствует состоянию $Na^+ — Cl^-$, а кривая II — состоянию Na — Cl. Форма кривой I, по крайней мере приближенно, передается выражением

$$V = -\frac{\varepsilon^2}{r} + br^{-n}, \qquad (4)$$

где r — расстояние между ионами Na^+ и Cl^-, ε — заряд электрона, b и n — постоянные. Первый член — ε^2/r представляет собой кулоновское притяжение ионов, второй — br^{-n} — борновское отталкивание (см. стр. 146). Последнее ничтожно мало на расстояниях, значительно больших равновесного, и, следовательно, потенциальная энергия в правой части кривой I спадает обратно пропорционально расстоянию r. Поэтому притяжение между ионами простирается на большие расстояния, чем между атомами, для которых оно уменьшается экспоненциально, и кривая для ионного состояния на рис. 78 не достигает своего асимптотического значения, соответствующего большим расстояниям.

Кривая II является кривой потенциальной энергии для гомеополярного состояния молекулы NaCl. Очевидно, притяжение между атомами натрия и хлора очень мало, и нельзя с уверенностью утверждать, что эта кривая действительно имеет минимум, соответствующий устойчивому гомеополярному состоянию.

Расстояние между кривыми I и II при бесконечно больших r, т. е. при расстояниях, соответствующих полной диссоциации на ионы Na^+ и Cl^- в первом случае и на атомы Na и Cl во втором, очевидно, равно

$$I(Na) - E(Cl),$$

где $I(Na)$ — потенциал ионизации атома Na, и $E(Cl)$ — электронное сродство атома Cl. Для хлористого натрия эти значения равны соответственно 118,2 и 86,2 *ккал*, и, следовательно, расстояние между кривыми I и II достигает 32,0 *ккал*.

Таким образом, при разделении атомы оказываются более устойчивыми, чем ионы, а при их соединении ионное состояние более устойчиво, чем гомеополярное. Кривые потенциальной энергии должны, таким образом, пересекаться, и это происходит при значении r около 10,5 Å (см. табл. 31, стр. 300). В действительности, конечно, пересечения нет, так как благодаря резонансу кривые разделяются, как показано пунктирными линиями на рис. 78 (ср. стр. 140). Таким образом, имеется две потенциальных поверхности, нижняя из которых соответствует реакции между атомами натрия и хлора, образующими хлористый натрий в его полярном состоянии:

$$Na + Cl = Na^+Cl^-, \qquad (5)$$

или обратному процессу диссоциации

$$Na^+Cl^- = Na + Cl. \qquad (6)$$

Помимо сумм состояний и фактора частоты kT/h, скорость этих реакций определяется энергией активации и трансмиссионным коэфициентом. Перейдем к рассмотрению этих двух факторов.

Энергия активации. Как уже отмечалось (стр. 131), при соединении двух атомов и образовании гомеополярной молекулы существенное значение имеет вращение, так как оно обусловливает появление дополнительной энергии и связанного с ней максимума на кривой потенциальной энергии. Этот максимум представляет собой активированное состояние для данного вращательного уровня. Однако при образовании гетерополярной молекулы энергия вращения, изменяющаяся с расстоянием как $1/r^2$, не может обусловливать максимум на кривой потенциальной энергии, которая на больших расстояниях изменяется с расстоянием, как $1/r$. Влияние вращения состоит только в некотором искажении этой кривой.

Наибольшее затруднение для рассматриваемой реакции представляет точка пересечения кривых ионного и гомеополярного состояний. Система $Na + Cl$ или Na^+Cl^- должна достичь этой точки прежде, чем произойдет реакция, и, следовательно, ее можно рассматривать как активированное состояние. Поэтому, очевидно, энергия активации реакции соединения (5) будет действительно равняться нулю, в то время как для обратного процесса (6) энергия активации будет равна теплоте диссоциации полярной молекулы хлористого натрия на атомы натрия и хлора. Таким образом, согласно теории абсолютных скоростей реакций, удельная скорость реакции соединения равна

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\ddagger}}{F_{Na} F_{Cl}}, \qquad (7)$$

где F — суммы состояний на единицу объема.

Напомним, что, согласно сказанному на стр. 27, для реакции соединения двух атомов теория абсолютных скоростей реакций приводит к тому же выражению, что и простая теория столкновений, если не учитывать трансмиссионного коэфициента. Однако следует отметить, что правильное значение скорости реакции может быть получено только в том случае, если принять эффективный диаметр столкновения равным примерно 10,5 Å, т. е. расстоянию между атомами в точке пересечения кривых. Пользуясь обычными диаметрами кинетической теории, мы получили бы для скорости реакции слишком низкие значения (ср. стр. 303).

Трансмиссионный коэфициент [4]. Теперь необходимо рассмотреть трансмиссионный коэфициент $\varkappa$, который удобнее исследовать с точки зрения реакции диссоциации. Его значение для реакции соединения должно быть, конечно, тем же самым (см. стр. 280).

Из общего числа молекул, которые проходят через точку пересечения кривых слева направо, некоторая доля ρ выходит из нормального (полярного) состояния Na^+Cl^-, остальные — из гомеополярного состояния. Не все молекулы, составляющие долю ρ, находились первоначально в виде молекул Na^+Cl^-. Некоторые из них были первоначально в диссоциированном состоянии и перешли слева направо вследствие того, что не приобрели устойчивость в форме молекул. Если σ — доля таких систем, которые были первоначально устойчивыми молекулами, то величина

$$\varkappa = \rho\sigma \qquad (8)$$

дает долю тех молекул, которые проходят через активированное состояние в направлении диссоциации и первоначально были в виде молекул Na^+Cl^-. При отсутствии третьей частицы, необходимой для отвода избыточной энергии, эта доля очень мала. Как известно, средняя продолжительность жизни осциллятора типа Na^+Cl^-, определенная из дипольного момента, составляет около 10^{-1} сек., и, следовательно, в продолжение жизни осциллятора число его колебаний равно примерно 10^{12}. Следовательно, величина σ, а также вероятность того, что молекула приобретает устойчивость, приблизительно равна 10^{-12}. Отсюда ясно, что коэфициент $\varkappa$ настолько мал, что при отсутствии третьей частицы скорость реакции будет исключительно низкой.

Если, однако, третья частица присутствует, то можно предположить, что каждое столкновение между атомами натрия и хлора ведет к реакции, причем ее продуктами являются либо Na^+Cl^-, либо $NaCl$. При этих условиях σ равняется приблизительно единице, и ρ дает значение трансмиссионного коэфициента.

Уравнение Ландау-Ценера (стр. 152) дает вероятность χ *перехода* молекулы с нижнего состояния на верхнее в точке пересечения двух поверхностей потенциальной энергии. В рассматриваемом случае ρ эквивалентно вероятности того, что система *останется* на нижней поверхности потенциальной энергии, т. е. ρ равно $1 - \chi$ и поэтому

$$\rho = 1 - e^{-4\pi^2\varepsilon^2/hv\,|s_i - s_f|}, \qquad (9)$$

где ε, v, s_i и s_f имеют те же значения, что и раньше (стр. 152).

Энергия взаимодействия ε, обусловленная резонансом между начальным и конечным состояниями, может быть приближенно выражена в виде

$$\varepsilon = \int M(1)\, X(2)\, \mathbf{H} X'(1)\, X'(2)\, d\tau, \qquad (10)$$

где $M(1)$ и $X(2)$ — орбитальные волновые функции валентного электрона атомов M и X соответствено; X' — волновая функция для валентной орбиты, занятой двумя электронами. Символ $\mathbf{H}$ представляет собой оператор энергии возмущения

$$\mathbf{H} = \frac{1}{r_{MX}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{M2}} - \frac{1}{r_{X1}} \qquad (11)$$

и, следовательно, зависит от расстояний между электронами и ядрами.

Для того чтобы вычислить значения ε в точке пересечения, необходимо сначала определить для этой точки значение r_{MX}. Вблизи этой точки вполне можно пренебречь энергией отталкивания в уравнении (4). Так как кривая II (рис. 78) идет почти горизонтально, то потенциальная энергия системы в этой точке по отношению к состоянию разделенных ионов приблизительно такая же, как и на бесконечности, т. е. равна $I(\mathrm{Na}) - E(\mathrm{Cl})$. Следовательно, для точки пересечения можно написать

$$I(\mathrm{Na}) - E(\mathrm{Cl}) \approx -\frac{\mathcal{E}^2}{r_c}, \qquad (12)$$

откуда

$$r_c = -\frac{\mathcal{E}^2}{I(\mathrm{Na}) - E(\mathrm{Cl})}, \qquad (13)$$

где r_c представляет собой расстояние между ядрами натрия и хлора в точке пересечения.

Аналогичное уравнение, конечно, применимо ко всем другим галоидным солям щелочных металлов. Значения r_c, приведенные в табл. 31, были вычислены на основании известных потенциалов ионизации атомов щелочных металлов и электронного сродства атомов галоидов.

Таблица 31

Междуядерные расстояния в точке пересечения

	Li, Å	Na, Å	K, Å	Rb, Å	Cs, Å
F	11,7	14,6	76,5	495	*)
Cl	8,9	10,5	25,0	35,2	120
Br	7,9	9,0	18,4	22,9	42,3
I	6,7	7,6	13,1	15,7	22,2

*) Кривые потенциальной энергии не пересекаются.

Эти значения дают эффективные диаметры столкновения для реакций между различными щелочными металлами и атомами галоидов. Как видно из таблицы, эти значения намного больше нормальных атомных диаметров. Несомненно, что простая теория столкновений, помимо того, что не позволяла оценить трансмиссионный коэфициент, давала для скоростей реакций глубоко ошибочные результаты.

Пользуясь данными табл. 31, Мэги [5] приближенно вычислил интеграл (10) в предположении, что все орбиты являются орбитами $1s$, и получил значения резонансной энергии между ионным и гомеополярным состояниями в точке пересечения кривых потенциальной энергии. Результаты этих расчетов приведены в табл. 32. Очень большие значения обозначены буквами „о. б.“ и очень малые — буквами „о. м.“

Таблица 32

Резонансная энергия в точке пересечения (кал на моль)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	12	4	10^{-24}	о. м.	...
Cl	228	219	10^{-3}	о. м.	о. м.
Br	о. б.	о. б.	10	1	о. м.
I	о. б.	о. б.	287	170	17

Согласно уравнению (9), ρ возрастает с увеличением ε и приближается к единице, когда ε становится равной kT. При 500° K значение ρ для хлористого натрия ($\varepsilon = 219$ *кал*) равно 0,93, а для фтористого лития, для которого $\varepsilon = 12$ *кал*, оно составляет всего 0,008. Из сравнения табл. 31 и 32 видно, что вообще при больших расстояниях между ядрами в точке пересечения трансмиссионный коэфициент будет мал. Если же r_c мало, то в точке пересечения не возникает никаких затруднений для реакции.

Так как скорости реакций между атомами щелочных металлов и галоидов в отсутствие третьей частицы не представляют практического интереса, то производить полный расчет скорости не имеет смысла. Однако полученные результаты достаточны для того, чтобы рассмотреть другие стороны реакций между щелочными металлами и галоидами.

Реакция между атомами щелочного металла и молекулами галоидов. Исследуем теперь первую стадию реакции между парами щелочного металла и галоида, т. е. первую стадию реакции (1) (стр. 295) или в более общей форме

$$\mathrm{M} + \mathrm{X}_2 = \mathrm{MX} + \mathrm{X}. \qquad (14)$$

Эта реакция очень похожа на реакцию между M и X, так как второй атом X оказывает сравнительно небольшое влияние. Основная его роль состоит в изменении междуядерного расстояния r_c в точке пересечения кривых потенциальной энергии. Это обусловлено разницей в электронном сродстве X и X_2, значение которого для молекулы меньше, чем для атома, благодаря чему, как ясно из рис. 78, при больших r расстояние между атомной и ионной поверхностями энергии увеличится. Из рис. 78 и уравнения (13) следует, что r_c при этом возрастет. Можно предположить, что электронное сродство для молекулы X_2 меньше, чем для атома X на величину, равную энергии связи атома X с дополнительным электроном в молекуле X_2. Эту энергию можно принять равной половине теплоты диссоциации молекулы X_2,

и таким образом

$$E(X_2) \approx E(X) - \frac{1}{2} D(X_2), \qquad (15)$$

где $D(X_2)$ — теплота диссоциации молекулы галоида. При таком предположении значение r_c для системы $Na + Cl_2$ получается равным 5,5 Å. Из сказанного относительно реакции $M + X$ ясно, что при столь малом значении r_c в точке пересечения не будет возникать никаких затруднений, и ρ может быть принято равным единице.

Для рассматриваемой реакции (14) коэфициент σ также будет близок к единице, так как второй атом галоида, играющий роль третьей частицы, будет, вероятно, способствовать стабилизации молекулы MX, унося с собою избыток энергии. Таким образом, трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ можно принять равным единице, и удельная скорость реакции будет выражаться следующим уравнением:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\dfrac{(2\pi m_\ddagger kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \dfrac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \prod^{2} \left(1 - e^{-h\nu_\ddagger/kT}\right)^{-1}}{\dfrac{(2\pi m_M kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \dfrac{(2\pi m_{X_2} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \dfrac{8\pi^2 I_{X_2} kT}{h^2} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1}}, \qquad (16)$$

причем энергия активации принята равной нулю.

Так как энергии активированного и начального состояний приблизительно одинаковы, то для активированного комплекса не будет появляться никакой дополнительной потенциальной энергии. Благодаря этому, молекула X_2 в активированном состоянии сохраняет свои вращательные и колебательные степени свободы и в этом отношении ведет себя в течении реакции как один атом. Следовательно, суммы состояний для данной реакции должны быть такими же, как и для реакции между двумя атомами, и тогда уравнение (16) формально становится аналогичным уравнению простой теории столкновений* (см. стр. 16), т. е.

$$k = r_c^2 \left[8\pi kT \left(\frac{m_M + m_{X_2}}{m_M m_{X_2}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}, \qquad (17)$$

причем здесь r_c является междуядерным расстоянием в точке пересечения кривых потенциальной энергии.

* Вследствие того, что активированный комплекс не имеет дополнительной потенциальной энергии, одна из вращательных степеней свободы исходных веществ (X_2) эквивалентна колебательной степени свободы активированного комплекса, вследствие чего колебательные составляющие сумм состояний сокращаются. Другая вращательная составляющая суммы состояний молекулы X_2 сокращается с суммой состояний одной из вращательных степеней свободы активированного комплекса. Таким образом, в числителе остается сумма состояний, соответствующая двум вращательным степеням свободы.

Пользуясь уравнением (17), можно вычислить удельные скорости реакций между Na и Cl_2 и Na и I_2, причем r_c следует определять вышеописанным способом. Результаты, выраженные в *см³.моль*·сек$^{-1}$, приведены в табл. 33 и находятся в превосходном согласии с наблюдаемыми скоростями.

Таблица 33

Вычисленные и наблюденные удельные скорости реакции $M + X_2$

Реакция	Вычислено	Наблюдено
$Na + Cl_2$	$4{,}5 \cdot 10^{14}$	$4{,}1 \cdot 10^{14}$
$Na + I_2$	$6{,}0 \cdot 10^{14}$	$6{,}1 \cdot 10^{14}$

Так как значения r_c, примененные при расчете по уравнению (17), по меньшей мере в два раза больше соответствующих средних значений диаметров, применяемых в уравнении кинетической теории для числа столкновений, то вычисленные здесь скорости примерно в четыре раза больше найденных согласно простой теории столкновений и ближе к экспериментальным результатам.

Реакция между молекулой щелочного металла и атомом галоида. Реакция

$$M_2 + X = MX + M \qquad (18)$$

является значительно более сложной, чем обсуждавшаяся в предыдущем разделе, так как здесь возбужденные состояния настолько низки, что ими уже нельзя пренебречь.

Для удобства представления поверхностей потенциальной энергии можно считать, что реакция протекает в две стадии: первая из них состоит в образовании комплекса M — M — X:

$$M_2 + X = M - M - X, \qquad (19)$$

и вторая — в его разложении:

$$M - M - X = MX + M. \qquad (20)$$

Первая стадия. Поверхности потенциальной энергии для первой стадии изображены на рис. 79 для случая линейного расположения атомов X, M — M. По оси абсцисс отложены расстояния от X до середины связи M — M. Для системы, состоящей из атома X и молекулы M_2, кривая потенциальной энергии имеет сравнительно небольшую кривизну, аналогично кривой II на рис. 78*. Здесь, однако, имеется возможность расщепления на два уровня Σ и Π, как показано на рис. 79, причем на близких расстояниях между M_2 и X Π-состояние имеет несколько более высокую энергию.

* Чтобы избежать усложнения рис. 79, кривые для системы $M - M + X$ обрываются вблизи точек пересечения.

Соответственно кривой I рис. 78, для молекулы $M^+ — X^-$ на рис. 79 имеются две ионные кривые потенциальной энергии: одна для состояния $M — M^+ — X^-$, т. е. для случая, когда ионизован атом M, ближайший к X^-, и другая кривая для состояния $M^+ — M — X^-$, когда ионизован более удаленный атом. Эти две кривые должны сближаться при больших расстояниях между M_2 и X, но для малых расстояний кривая для $M — M^+ — X^-$ должна соответствовать заметно более низкой потенциальной энергии, как изображено на рис. 79. Ни одно из состояний $M — M^+ — X^-$ и $M^+ — M — X^-$ не является возбужденным, и, следовательно, оба являются Σ-состояниями.

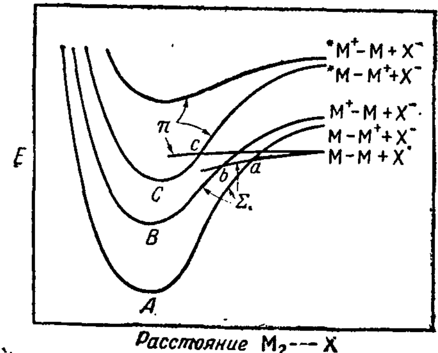


Рис. 79. Поверхности потенциальной энергии для линейной системы $M_2 — X$ (M — атом щелочного металла, X — галоида) *(Меги)*.

Теперь необходимо обратиться к возбужденным состояниям, а именно к комплексам $^*M — M^+ — X^-$ и $^*M^+ — M — X^-$, которые имеют как Σ-состояния, так и двукратно вырожденные Π-состояния; вид их кривых потенциальной энергии вполне аналогичен рассмотренному выше. Чтобы избежать усложнения рисунка, на нем изображены только кривые для Π-состояний, кривые же для Σ-состояний лежат в непосредственной близости ниже их. Все кривые сближаются при больших расстояниях между M_2 и X, но при малых расстояниях кривые для состояния $^*M — M^+ — X^-$ лежат ниже.

Когда нормальный атом X приближается к нормальной молекуле M_2, то, как видно из рис. 79, соответствующая им кривая потенциальной энергии пересекает кривую для состояния $M — M^+ — X^-$ в точке *a*. Так как обе кривые представляют собой Σ-состояния, то между ними возможно взаимодействие, в результате которого в положении *A* будет образовываться комплекс $M — M^+ — X^-$. Если, однако, переход с одной кривой на другую в точке *a* затруднен, то некоторые из молекул попадут в точку *b*, т. е. в точку пересечения с кривой состояния $M^+ — M — X^-$, в результате чего в положении *B* будет образовываться комплекс $M^+ — M — X^-$.

Верхняя из двух кривых системы $M — M — X$, соответствующая Π-состоянию, не может взаимодействовать с низкими Σ-состояниями благодаря разнице в симметрии, но для нее возможно пересечение с Π-состоянием системы $^*M — M^+ — X^-$ в точке *c*, причем в положении *C* будет образовываться комплекс $^*M — M^+ — X^-$.

Вторая стадия. Теперь необходимо рассмотреть вторую стадию реакции, именно — разложение комплекса $M — M — X$. Соответствующие кривые потенциальной энергии изображены на рис. 80, причем по

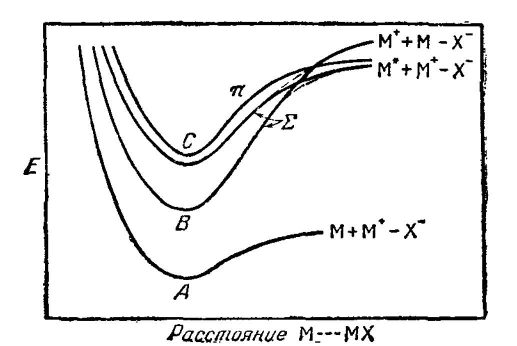


Рис. 80. Поверхности потенциальной энергии для линейной системы M—MX *(Меги)*.

оси абсцисс отложены расстояния между M и (MX). Минимумы этих кривых соответствуют изображенным на рис. 79, а энергии, отвечающие правым частям кривых на рис. 79 и 80, различаются на значения соответствующих теплот реакции.

Как и следовало ожидать, самая нижняя кривая относится к диссоциации комплекса $M — M^+ — X^-$ (положение *A*) на атом M и молекулу $M^+ — X^-$. Комплекс $M^+ — M — X^-$ (положение *B*) будет диссоциировать на ионы M^+ и MX^-, и следует ожидать, что этому комплексу соответствует сравнительно высокая энергия, как это и показано на рис. 80.

Комплекс $^*M — M^+ — X^-$, устойчивый в положении *C*, диссоциирует на M^* и $M^+ — X^-$. Энергия этого диссоциированного состояния больше энергии низшего состояния $M + M^+ — X^-$ на величину энергии возбуждения атома M. Как отмечалось выше, для системы $^*M — M^+ — X^-$ имеются Π- и Σ-состояния, из которых на рис. 79 показано только первое. Однако на рис. 80 изображены оба эти состояния, причем кривая, соответствующая состоянию Σ, лежит ниже. На рис. 80 видно, что кривая для комплекса $M^+ — M — X^-$ пересекает Σ-кривую для комплекса $^*M — M^+ — X^-$, и так как обе изображают Σ-состояния,

то в результате их взаимодействия образуются верхняя и нижняя поверхности, как показано на рис. 80 пунктирными линиями.

Таким образом, при разложении комплекса $M^+ — M — X^-$, имеющего исходное положение *B*, будут получаться преимущественно M^* и $M^+ — X^-$, т. е. возбужденный атом M и молекула MX в ее нормальном (ионном) состоянии. Те же самые продукты реакции получаются из комплекса $^*M — M^+ — X^-$, находящегося в состоянии II (положение равновесия *C*). В самом деле, эта кривая не пересекается с какой-либо другой II-кривой, и, следовательно, как показано на рис. 80, прямое разложение комплекса $^*M — M^+ — X^-$ дает атом M^* и молекулу $M^+ — X^-$.

Из предыдущего ясно, что нормальная молекула M_2 и нормальный атом X могут реагировать тремя способами соответственно трем поверхностям потенциальной энергии. Первый путь — через промежуточный комплекс *A* — приводит к атому M и молекуле M^+X^- в их основных электронных состояниях, причем энергия, освобождающаяся при реакции, превращается главным образом в энергию теплового движения молекулы M^+X^-. Это соответствует механизму Поляньи, на который мы ссылались выше (стр. 294). Два других пути реакции — через комплексы *B* и *C* — приводят непосредственно к возбужденным атомам M. Следовательно, часть люминесценции, наблюдаемой при реакциях между щелочными металлами и галоидными солями, обязана излучению возбужденных атомов щелочных металлов, получаемых *непосредственно* в химической реакции.

Как будет показано ниже, вследствие отсутствия затруднений в переходе с одной кривой на другую в точке пересечения *a* (рис. 79), лишь незначительная доля молекул, реагирующих вдоль поверхности Σ системы M — M — X, проходит через положение *B*, а большинство из них проходит через положение *A* и дает в качестве продуктов реакции нормальные атомы M и молекулы $M^+ — X^-$ с возбужденными колебательными состояниями. Те реакции, которые идут через положение *C*, также играют заметную роль в общем процессе.

Реакция, протекающая через комплекс A. Как видно из разобранного выше примера реакции M + X, затруднения в переходе с одной кривой на другую в точке их пересечения в значительной степени зависят от значения r_c, которые в свою очередь, как видно из уравнения (13), определяются разностью $I(M_2) — E(X)$. Значение r_c в рассматриваемом случае меньше, чем для простой реакции M + X вследствие бóльшего потенциала ионизации молекулы M_2 по сравнению с M. Приближенные вычисления показывают, что, по крайней мере для реакций, в которых принимают участие молекулы лития и натрия, значение r_c достаточно мало и ρ можно принять равным единице. Однако для калия, рубидия и цезия переход в точке *a* может встретить значительные затруднения.

Так как в случае реакции с натрием переход в точке *a* происходит легко, то переход в точке пересечения *b* (рис. 79), ведущий к положению *B*, не будет оказывать на эту реакцию заметного влияния. Поэтому в данном случае необходимо рассмотреть только те реакции, которые идут через комплексы *A* и *C*. Как уже упоминалось, состояние II в действительности является двукратно вырожденным, и, следовательно, реакция, идущая через комплекс *C*, должна иметь статистический вес в два раза больший, чем реакция, идущая через комплекс *A*. По этой причине в уравнения для абсолютных скоростей этих двух реакций должны войти множители $\frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3}$ соответственно. Учитывая расположение точки пересечения *a*, можно считать, что энергия активации реакции, идущей через комплекс *A*, равна нулю и, следовательно, ее удельная скорость будет выражаться уравнением

$$k_A = \frac{1}{3}\frac{kT}{h}\frac{F_{\ddagger}}{F_{M_2}F_X}. \tag{21}$$

Как и в случае реакции между M и X_2, это выражение приводится к форме, совпадающей с уравнением (17), с той разницей, что здесь содержится множитель $\frac{1}{3}$. Если принять значение r_c равным 8,2 Å, то для удельной скорости реакции $Na_2 + Cl$ вычисления дают

$$k_A = \frac{1}{3}(9{,}25\cdot10^{14}) = 3{,}08\cdot10^{14}\ \text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}. \tag{22}$$

Реакция, протекающая через комплекс C. В этом случае активированным состоянием реакции является точка *c* (рис. 79). Энергия активации снова равна нулю, и удельная скорость реакции может быть выражена по уравнению (17), если его дополнить множителем $^2/_3$. Расстояние r_c, соответствующее точке пересечения кривых, вычисляется из разности $I(M^*_2) — E(X)$. Для реакции между Na_2 и Cl для r_c получается значение 4,7 Å, которое достаточно мало, чтобы в точке пересечения не возникало никаких затруднений в переходе с одной кривой на другую (т. е. $\rho \approx 1$). Если воспользоваться этим значением r_c, то для удельной скорости реакции, идущей через комплекс *C*, получается

$$k_C = \frac{2}{3}(3{,}04\cdot10^{14}) = 2{,}03\cdot10^{14}\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}. \tag{23}$$

Полная реакция. Удельная скорость всей реакции с учетом двух поверхностей потенциальной энергии, одна из которых приводит к нормальным, а другая к возбужденным атомам натрия, будет равна

$$k = k_A + k_C = 3{,}08\cdot10^{14} + 2{,}03\cdot10^{14} = 5{,}11\cdot10^{14}\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1},$$

тогда как экспериментальное значение равно $1{,}5.10^{14}$. Следует отметить, что согласно вышеизложенному возбужденные атомы натрия составляют несколько более четвертой части общего количества продуктов реакции между молекулами натрия и атомами хлора. Аналогичные вычисления был иделаны для реакций между молекулами натрия

и атомами брома и иода. Результаты расчетов и экспериментальные данные приведены в табл. 34.

Разница между вычисленными и наблюденными значениями может быть обусловлена слишком большими значениями r_c для реакции, приводящей к невозбужденным атомам. Но совпадение во всяком случае намного лучше, чем в простой теории столкновений, так как применяемые в ней значения диаметров поперечных сечений заметно меньше r_c и вычисленные скорости слишком низки. Следует также отметить, что теория столкновений предсказывает увеличение скорости реакции при переходе от хлора к иоду благодаря увеличению атомного радиуса, что находится в противоречии с экспериментальными данными. В изложенном выше методе такого противоречия нет.

Таблица 34

Удельные скорости реакций $M_2 + X$

Реакция	Вычислено	Наблюдено
$Na_2 + Cl$	$5{,}1 \cdot 10^{14}$	$1{,}5 \cdot 10^{14}$
$Na_2 + Br$	$3{,}0 \cdot 10^{14}$	$1{,}5 \cdot 10^{14}$
$Na_2 + I$	$2{,}1 \cdot 10^{14}$	$0{,}26 \cdot 10^{14}$

Следует обратить внимание на тот факт, что кривые потенциальной энергии на рис. 79 и 80 и все вычисления основывались на линейной модели комплекса $M — M — X$. Были сделаны также расчеты для такого случая, когда X приближается к M_2 перпендикулярно к линии, соединяющей два атома M. Полученные при этом результаты аналогичны уже рассмотренным выше.

Реакции между атомами натрия и галоидными солями [6]. При реакциях натрия с двухлористой и двубромистой ртутью и хлористым кадмием в газовой фазе наблюдается люминесценция. Реакцию между натрием и двухлористой ртутью можно считать типичной, и ее первичным процессом является следующий:

$$Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl. \qquad (24)$$

Однако выделяющаяся при этом энергия, равная 25 *ккал*, так же как и в реакции с молекулярным хлором, недостаточна для возбуждения *D*-линии натрия. Общая скорость реакции больше, чем вычисляемая согласно теории столкновений, что указывает на отсутствие и в этом случае энергии активации. Радикал HgCl, получаемый в реакции (24), не реагирует с молекулами Na_2, в противоположность атому хлора в реакции между натрием и хлором, так как в данном случае отсутствует характерное влияние температуры и давления, о котором говорилось на стр. 295. Поэтому второй стадией реакции, по всей вероятности, является следующая:

$$Na + HgCl = NaCl + Hg. \qquad (25)$$

Если NaCl находится в основном состоянии, то выделяющаяся при этом энергия (63,0 *ккал*) достаточна, чтобы возбудить атомы натрия.

Избыток энергии, вероятно, сначала находится в виде колебательной энергии хлористого натрия и затем передается при столкновении атому натрия, который таким образом возбуждается (ср. стр. 295).

Реакции между атомами натрия и галоидными солями отличаются низким выходом люминесценции. Например, можно сравнить реакции между натрием и иодом, с одной стороны, и между натрием и двухлористой ртутью — с другой. Реакция

$$Na_2 + I = NaI + Na \qquad (26)$$

имеет тепловой эффект, который всего на 1 *ккал* превосходит энергию возбуждения натрия. Однако ее квантовый выход в четыре раза больше, чем для реакции с двухлористой ртутью, несмотря на то, что избыточная энергия в реакции (25) составляет 15 *ккал*. Этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

Квантовые выходы в реакциях с люминесценцией [7]. Выше были рассмотрены два возможных пути реакции натрия с хлором, один из которых приводит к молекулам хлористого натрия с возбужденными колебательными уровнями и нормальным атомом натрия, а другой — непосредственно к возбужденным атомам натрия, причем отношение удельных скоростей этих двух реакций равно отношению 3,08 к 2,03. Однако, вследствие возможности дизактивации, только часть α возбужденных молекул хлористого натрия может передать свою энергию атомам натрия и, таким образом, возбуждать их. Следовательно, парциальный квантовый выход равен

$$\varphi = \frac{3{,}08\alpha + 2{,}03}{5{,}11}. \qquad (27)$$

Благодаря сохранению поступательной и вращательной энергий активированного комплекса как целого, имеются только три степени свободы, между которыми может распределяться энергия, выделяющаяся при реакции: 1) относительное поступательное движение продуктов реакции, 2) вращение и 3) колебание молекулы хлористого натрия. Можно предполагать, что последняя возможность является наиболее вероятной. Вероятность того, что на одну степень свободы будет приходиться энергия w, если общая энергия системы W приходится на s степеней свободы, выражается следующим образом (см. стр. 162):

$$P(w) = \text{const} \cdot (W - w)^{\frac{1}{2}s - 1}. \qquad (28)$$

Поэтому вероятность того, что колебательная степень свободы ($s = 2$) будет иметь энергию в пределах между E' и E, где E' — наименьшая

энергия, способная вызвать люминесценцию, будет равна

$$\alpha = \frac{\int_{E'}^{E} (W-w)^{\frac{1}{2}s-1} dw}{\int_{0}^{E} (W-w)^{\frac{1}{2}s-1} dw} = \frac{\int_{E'}^{E} dw}{\int_{0}^{E} dw} = \quad (29)$$

$$= \frac{E-E'}{E}. \quad (30)$$

Для реакции между Na_2 и Cl энергия E равна 74 *ккал* и, так как наименьшая энергия E', необходимая для возбуждения атома натрия, равна 48 *ккал*, то

$$\alpha = \frac{74-48}{74} = 0,35\,. \quad (31)$$

Подстановка этого значения в уравнение (27) дает для парциального квантового выхода значение $\varphi = 0,61$, которое ниже экспериментального значения, равного 0,8. Следует отметить, что эти вычисления имеют неизбежно приближенный характер, так как уравнения (29) и (30) основываются на предположении беспорядочного распределения, в то время как в рассмотренных процессах некоторые состояния являются более вероятными, чем другие.

Если реакция происходит между щелочным металлом и галоидной солью, то возможность прямого возбуждения атома металла отсутствует. Из уравнения (27) в этом случае следует, что парциальный квантовый выход φ будет равняться α. Таким образом, φ будет меньше, чем для соответствующей реакции с участием молекулы галоида. Как было указано выше, для реакции с участием двухлористой ртути энергия E реакции (25) равна 63 *ккал*, и, следовательно,

$$\varphi = \alpha = \frac{63-48}{63} = 0,23\,. \quad (32)$$

Экспериментальное значение лежит ниже, а именно, равно 0,1. Однако следует отметить, что вычисленное значение меньше, чем получилось бы в том случае, если бы в дополнение к косвенному возбуждению имело место также и прямое возбуждение атомов натрия.

Много ценных сведений о механизме люминесцентных реакций с участием паров щелочных металлов может быть получено при экспериментальном исследовании тушения люминесценции. В частности, при этом методе проявляется разница между реакциями, в которых принимает участие молекула галоида или галоидная соль. Кроме того, вследствие затруднений в переходе с одной кривой на другую в точке их пересечения, аналогичной точке a (рис. 79), в реакциях между хлором и парами рубидия и цезия, вероятно, происходит только непосредственное возбуждение атомов щелочного металла. По этой причине в этих двух случаях явления тушения должны сильно отличаться от явлений тушения в реакциях с участием лития и натрия, в которых возможно также и косвенное возбуждение.

Реакция между щелочными металлами и органическими галоидопроизводными. Реакции типа

$$Na + Cl \cdot R = Na^{+}Cl^{-} + R\,, \quad (33)$$

где R — алкильный или арильный радикал, обычно не сопровождаются люминесценцией, так как освобождающаяся энергия недостаточна для возбуждения атома щелочного металла. Однако, если молекула галоидопроизводного содержит два или более атомов галоида, то люминесценция часто наблюдается [8]. Последняя обусловливается энергией, выделяющейся при соединении второго или третьего атома галоида с натрием. Отщепление первого галоида сопровождается образованием свободного радикала, например

$$CCl_3Br + Na = \cdot CCl_3 + NaBr$$

или

$$ClCH_2 \cdot CH_2Cl + Na = \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl + NaCl\,,$$

причем освобождается небольшое количество энергии. Но на следующей стадии, благодаря насыщению спинов двух электронов, выделяется значительная энергия:

$$\cdot CCl_3 + Na = :CCl_2 + NaCl$$

или

$$\cdot CH_2 \cdot CH_2Cl + Na = CH_2 : CH_2 + NaCl\,.$$

Этот избыток энергии может оказаться вполне достаточным для возбуждения атома натрия.

Реакции между щелочными металлами и галоидопроизводными по своему общему характеру аналогичны рассмотренным выше. Поэтому, несмотря на то, что эти реакции не всегда сопровождаются люминесценцией, они все же будут разобраны в этой главе [9]. Непосредственных измерений энергии активации этих реакций произведено не было. Однако, на основании того факта, что они протекают медленнее, чем реакции между щелочными металлами и галоидами или галоидными солями, было сделано заключение, что энергии активации все же отличны от нуля.

Приближенные значения энергий активации для ряда реакций были получены в предположении применимости простой теории столкновений. Эти значения для реакций между натрием и некоторыми галоидопроизводными метана и бензола в газовой фазе приведены в табл. 35.

Таблица 35

„Наблюденные“ энергии активации для реакций с натрием

CH_3Cl C_6H_5Cl	9,7 *ккал* 10,2 »	CH_3Br C_6H_5Br	4,7 *ккал* 4,6 »	CH_3I C_6H_5I	~0 *ккал* 1,7 »

Приближенной мерой энергии активации может служить число классических столкновений, необходимых для реакции, т. е. так наз. „эффективность столкновений". Сравнение измеренных эффективностей для большого числа примеров показывает, что увеличению скорости реакции способствуют следующие факторы:

1) увеличение атомного номера галоида,
2) увеличение длины и в особенности разветвленности углеводной цепи,
3) введение в алкильный радикал отрицательных групп,
4) введение двойной связи в положение 2-3,
5) удаление двойной связи из положения 1-2.

По всей вероятности, имеется параллелизм между реакционной способностью хлористых алкилов по отношению к парам натрия и атомной рефракцией атомов хлора, как это видно из примеров, приведенных в табл. 36 [10].

Таблица 36

Атомные рефракции и реакционная способность хлорпроизводных метана

Хлорпроизводные	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
Атомная рефракция	6,19	6,33	6,47	6,61
„Эффективность столкновений"	7100	760	50	5,5

Аналогичные результаты были получены и в других случаях. Повидимому, чем больше поляризуемость атомов галоида или, точнее, чем сильнее ионный характер связи C—X, где X—атом галоида, тем легче происходит реакция с парами щелочного металла. Чем сильнее ионный характер связи, тем больше резонанс в активированном состоянии между структурами

$$Na—Cl^-—R^+ \text{ и } Na^+—Cl^-—R$$

и, следовательно, тем ниже энергия активации и связанная с ней „эффективность столкновений". Таким образом, полученные результаты можно объяснить по крайней мере качественно.

Вычисление энергий активации. Были сделаны попытки вычислить энергии активации для реакций между натрием и галоидными алкилами или галоидными арилами R·X (X—атом галоида) в газовой фазе при помощи метода, описанного на стр. 145 [11]. Эти реакции рассматривались как переход между следующими валентными схемами:

$$1)\ Na—X—R \quad \text{и} \quad 2)\ Na^+—X^-—R,$$

причем предполагалось линейное расположение атомов.

Энергия E_1 состояния (1) для некоторого линейного расположения центров атомов может быть выражена через энергию B_1 связи X—R и энергию отталкивания R_1, обусловленную силами отталкивания между Na и X—R:

$$E_1 = B_1 + R_1 \tag{34}$$

и аналогично для состояния (2):

$$E_2 = B_2 + R_2. \tag{35}$$

Естественно предположить, что атом натрия может приблизиться к атому галоида, связанному гомеополярной связью с радикалом R, вплоть до нормального расстояния равновесия, не подвергаясь заметному действию сил отталкивания (ср. стр. 147 [12]). При этом условии величиной R_1 можно пренебречь, и задача упрощается, так как поверхность потенциальной энергии теперь зависит только от одного параметра, именно от расстояния между X и R.

Метод построения поверхностей потенциальной энергии, соответствующих схемам (1) и (2), вполне аналогичен описанному на стр. 145. Значения B_1 получаются по формуле Морзе для связи C—X в галоидозамещенных молекулах при помощи спектроскопических данных. Энергия связи B_2 вычисляется по уравнениям (56) и (57) гл. III, и энергия отталкивания R_2 выражается уравнением

$$R_2 = -\frac{\alpha \varepsilon^2}{2r^4} + br^{-9}, \tag{36}$$

где первый член, содержащий поляризуемость α органического радикала, представляет собой притяжение, обусловленное влиянием иона галоида на группу R, а второй член — обычную энергию отталкивания, которую иначе можно записать также в форме $be^{-r/\rho}$.

После того как значения E_1 и E_2 вычислены для различных расстояний r_1 между X и R, кривые энергии следует расположить друг относительно друга так, чтобы получалось правильное значение теплоты реакции, что достигается перемещением их вдоль координаты энергии. Тогда можно принять, что положение точки их пересечения соответствует энергии активации. Полученные таким образом результаты для галоидопроизводных метана и бензола приведены в табл. 37.

В столбце I энергия отталкивания R_2 вычислялась по формуле br^{-9}, а в столбце II она вычислялась по соответствующей экспоненциальной формуле. Значения, помещенные в столбце III, были вычислены с учетом энергии отталкивания R_1 (ср. стр. 146), которой пренебрегали при остальных вычислениях.

Как видно из таблицы, общее совпадение между вычисленными и наблюденными значениями довольно посредственное. Ввиду неопределенности формы кривой отталкивания R_2, которая заметно влияет на вычисленные энергии активации (ср. столбцы I и II), эти результаты нельзя считать особенно показательными. Следует также помнить, что

Таблица 37

Вычисленные и „наблюденные" энергии активации для реакций между Na *и* R·X

R·X	Вычислено (*ккал*)			Наблюдено (*ккал*)
	I	II	III	
CH_3Cl	16,2	17,7	15,0	9,7
CH_3Br	8,7	14,2	7,1	4,7
CH_3I	6,1	12,7	2,8	0
C_6H_5Cl	11,3	~16		10,2
C_6H_5Br	3,0	~16		4,6
C_6H_5I	0,7	~16		1,7

в расчетах совсем не была принята во внимание резонансная энергия в точке пересечения кривых E_1 и E_2, представляющей активированное состояние, и поэтому вычисленные энергии активации заведомо должны иметь ошибку.

При сравнении „наблюденных" и вычисленных значений надо иметь в виду, что первые получены в предположении применимости простой теории столкновений. Принимая во внимание результаты, полученные для реакций между атомами натрия и молекулами галоидов, можно усомниться в правильности такого метода, однако, как будет показано ниже, допускаемые при этом ошибки, вероятно, не очень велики.

Вполне естественно считать, что реакции типа

$$Na + Cl \cdot R = NaCl + R$$

имеют заметную энергию активации, в то время как реакции между атомами натрия и молекулами хлора или галоидных солей, например $HgCl_2$, не имеют энергии активации. Объяснение этого факта может заключаться в различии электронного сродства хлора и двухлористой ртути, с одной стороны, и галоидопроизводных — с другой. Значения электронного сродства для последней группы, вероятно, много меньше, чем для первой, и поэтому $I(Na) - E(Cl_2)$ значительно меньше, чем $I(Na) - E(R \cdot Cl)$. Эта разница сказывается на кривых потенциальной энергии, изображенных на рис. 81. Наряду с возможным изменением формы, кривая для системы Na — Cl — R смещена вниз по отношению к кривой для системы Na — Cl — Cl, и поэтому ее подъем (отталкивание) начинается еще до точки пересечения, представляющей собой активированное состояние. Благодаря этому появляется небольшая, но конечная энергия активации.

Следует отметить, что меньшее значение r_c для системы Na — X — R по сравнению со значением r_c для системы Na — X — X играет двойную роль. Во-первых, в точке пересечения не возникает заметных

затруднений в переходе с одной кривой на другую, и, следовательно, коэфициент $\varkappa$ почти равен единице, и, во-вторых, эффективный диаметр, входящий в формулу кинетической теории для числа столкновений [уравнение (17)], не будет сильно отличаться от нормального среднего

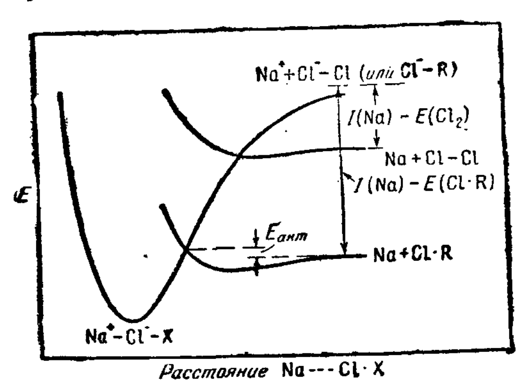


Рис. 81. Поверхности потенциальной энергии для линейной системы Na—Cl·X *(Меги)*.

диаметра. Поэтому вполне вероятно, что простая теория столкновений приближенно применима к реакциям между атомами щелочных металлов и простыми галоидными алкилами или арилами.

РЕАКЦИИ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Два типа реакции. Экспериментальное исследование [13] реакций цис-транс-изомеризации этиленовых производных, в результате которой происходит вращение вокруг двойной связи на 180°, показывает, что эти реакции можно подразделить на два класса. Как видно из данных табл. 38, для одной группы реакций удельная скорость приближенно может быть выражена равенством

$$k \approx 10^4 e^{-25000/RT} \text{сек}^{-1},$$

в то время как для другой — равенством

$$k \approx 10^{11} e^{-45000/RT} \text{сек}^{-1}.$$

Другими словами, одна группа характеризуется низкими значениями фактора частоты A и низкими значениями энергии активации $E_{\text{эксп.}}$ в уравнении $k = Ae^{-E_{\text{эксп.}}/RT}$, в то время как для другой группы эти значения велики. Однако при температурах, близких к 300° С, значения удельных скоростей различаются не очень сильно.

Реакции обеих групп кинетически являются реакциями первого порядка. Для таких реакций фактор частоты A нормально равняется приблизительно 10^{13} (см. стр. 288). Ввиду такой большой разницы между этим значением и величиной, найденной для первой группы

реакций цис-транс-изомеризации (10^4), весьма вероятно, что реакции этой группы имеют неадиабатический характер. Если изомеризация сопровождается переходом с одной потенциальной поверхности на другую, то при незначительном взаимодействии этих двух состояний трансмиссионный коэфициент будет иметь очень низкое значение, которое вполне сможет объяснить разницу между наблюденным значением фактора частоты и его нормальным значением для мономолекулярных реакций.

Таблица 38

Кинетика реакций цис-транс-изомеризации

Вещество	Темп., °C	Дарление, *мм* ртутного столба	A	$E_{эксп.}$, *ккал*
Малеиновая кислота (ж)	от 140 до 150		$1{,}7 \cdot 10^4$	15,8
Диметил-малеинат (г) .	от 270 до 380	от 45 до 530	$1{,}3 \cdot 10^5$	26,5
Диметил-цитраконат (г)	от 280 до 360	от 30 до 500	10^5	25,0
Бутен-2 (г)	от 390 до 420	от 100 до 1440	2(?)	18,0 (?)
Метил-циннамат (г) .	от 290 до 387	от 5 до 500	$3{,}5 \cdot 10^{10}$	41,6
β-Цианстирол	от 308 до 378	от 20 до 450	$4 \cdot 10^{11}$	46,0
Стильбен (г)	от 280 до 338	от 4 до 400	$6 \cdot 10^{12}$	42,8
Стильбен (ж)	от 214 до 223		$2{,}7 \cdot 10^{10}$	36,7
Монохлорстильбен (ж)	от 226 до 246		$1{,}4 \cdot 10^{11}$	37,0
Дихлорстильбен (ж). .	от 175 до 196		$9{,}9 \cdot 10^{10}$	34,1

Сингулетное и триплетное состояния этилена. Основным состоянием молекулы этилена является сингулетное. Так как вращение вокруг двойной связи на 180° приводит к молекуле той же структуры, то и эта молекула также должна находиться в сингулетном состоянии. Изменение потенциальной энергии этих двух состояний этилена с изменением угла вращения θ вокруг двойной связи можно схематически представить кривыми I_A и I_B параболического типа, как показано на рис. 82. Первым возбужденным состоянием молекулы этилена, вероятно, является триплетное [14]. Вполне естественно предполагать, что в этом состоянии энергия очень мало зависит от угла вращения, особенно если θ не сильно отличается от 90°. Потенциальную энергию можно, таким образом, приближенно представить горизонтальной линией II (рис. 82); весьма вероятно, что она расположена значительно ниже точки пересечения кривых I_A и I_B. Существование низкого триплетного состояния у молекулы этилена не должно удивлять, если вспомнить, что последняя изоэлектронна с молекулой кислорода, для которой основным состоянием действительно является триплетное*.

Механизм реакции [15]. Если предположить, что потенциальные кривые рис. 82 можно применить и к производным этилена, то кривые

* См. *прим. ред.*** на стр. 318.

I_A и I_B можно рассматривать как кривые для цис- и транс-формы соответственно. Процесс изомеризации, таким образом, состоит в переходе системы с одной кривой на другую, и ясно, что этот переход может происходить по двум путям.

В первом случае система переходит из состояния I_A в состояние I_B без изменения мультиплетности, т. е. молекула все время остается в сингулетном состоянии. Если бы не было резонансной энергии, то активированное состояние соответствовало бы точке пересечения этих кривых. Но в действительности значительное взаимодействие двух эквивалентных структур обусловливает заметное снижение потенциальной энергии, и поэтому действительный путь реакции соответствует пунктирной линии, причем точка A представляет собой активированное состояние.

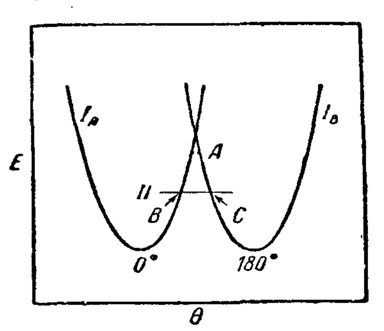


Рис. 82. Кривые потенциальной энергии для вращения этилена вокруг двойной связи.

Второй путь, по которому может происходить изомеризация, состоит в переходе системы из сингулетного состояния в триплетное в точке B и затем в обратном переходе в сингулетное состояние в точке C. Ввиду малого взаимодействия между сингулетным и триплетным состояниями, вероятность перехода мала, и поэтому реакция будет иметь очень низкий трансмиссионный коэфициент, в результате чего фактор частоты будет так же мал.

На основании этого естественно предположить, что в общем случае первый механизм с активированным состоянием A соответствует реакции с высокой энергией активации и высоким фактором частоты, в то время как второй механизм с переходом через точки B и C соответствует реакции с низкой энергией активации и низким фактором частоты.

Принимая частоту крутильных колебаний ν_0 этилена равной 825 *см*$^{-1}$ и пользуясь известными размерами молекул, можно вычислить соответствующее значение силовой константы f_θ согласно формуле

$$\nu_\theta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_\theta}{I_r}}, \tag{37}$$

где I_r — приведенный момент инерции по отношению к оси вращения вокруг двойной связи. В результате расчета получается $f_\theta = 3{,}75 \times 10^{12}$ *дин*/радиан. В предположении, что потенциальная энергия V является параболической функцией от угла вращения, а именно

$$V = \frac{1}{2} f_\theta \theta^2, \tag{38}$$

можно построить кривые потенциальной энергии. Найденная таким образом точка пересечения I_A и I_B находится на расстоянии 63 *ккал*/моль от положения минимума. Если предположить, что резонансная энергия составляет около 20 *ккал*, что является довольно вероятным благодаря подобию двух взаимодействующих структур, то точка активации будет расположена приблизительно на расстоянии 40—45 *ккал* над основным уровнем*. Это находится в согласии с экспериментальными энергиями активации для второй группы реакций изомеризации.

Точное положение кривой потенциальной энергии для триплетного состояния оценить трудно, но можно предположить, что оно находится на расстоянии около 20 *ккал* над положением минимума сингулетного состояния, что согласуется с энергиями активации второй группы реакций**.

Реакция с низкой энергией активации. Для большинства реакций движение вдоль пути реакции можно рассматривать с классической точки зрения, по крайней мере по одну сторону потенциального барьера. Так, например, при мономолекулярном разложении происходит переход от квантованных колебательных уровней к континууму уровней поступательного движения. Однако в рассматриваемых реакциях это не имеет места благодаря тому, что каждой из трех потенциальных кривых, изображенных на рис. 82, соответствует ряд квантованных уровней вращательной энергии. Если предположить, что вблизи активированного состояния уровни энергии вращательного движения расположены очень тесно, то реакцию можно рассматривать с классической точки зрения. Так как квантование ограничивает движение, то классическая скорость должна быть несколько больше, чем скорость при наличии квантовых условий.

Для реакции с низкой энергией активации активированному состоянию соответствует точка B или точка C. Общая скорость реакции будет определяться скоростью перехода через одну из них, предположим B. Удельную скорость реакции можно записать в обычной форме (стр. 191):

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\ddagger}}{F_i} e^{-E_0/RT}, \tag{39}$$

где F_i означает сумму состояний начального, а $F_{\ddagger}$ — активированного состояния. Последняя равна сумме состояний нормальной молекулы

* Это значение близко к результату квантово-механического расчета М. Ф. Мамотенко, который нашел, что энергия активации для адиабатического вращения вокруг двойной связи в молекуле этилена составляет 48 *ккал*/моль (см. „Сборник работ по физической химии" АН СССР, 1947, стр. 1). (*Прим. ред.*)

** Имеются экспериментальные данные [G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 2100, 1944], указывающие, что энергия возбуждения триплетного состояния этиленовых производных равняется 74 *ккал*. Эта величина энергии нуждается в проверке, но если она подтвердится, то предлагаемый механизм цис-транс-изомеризации окажется неверным. (*Прим. ред.*)

этилена, но не учитывает степени свободы крутильных колебаний. Если активированная и нормальная молекулы имеют одинаковые свойства, за исключением этого крутильного движения, то поступательные, колебательные и вращательные составляющие сумм состояний сокращаются, и остается только часть, соответствующая кручению. Следовательно, уравнение (39) приводится к виду

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} (1 - e^{-h\nu_\theta/kT}) e^{-E_0/RT}, \tag{40}$$

где ν_θ представляет собой частоту крутильных колебаний нормальной молекулы.

Трансмиссионный коэфициент. Трансмиссионный коэфициент представляет собой произведение двух множителей: первый (ρ) дает вероятность перехода из сингулетного в триплетное состояние в точке B, и второй (σ) учитывает то обстоятельство, что некоторая часть реагирующих систем, которая прошла через точку B, может вернуться в начальное состояние. Второй из множителей зависит от легкости, с которой энергия активации может передаваться другим молекулам, и, следовательно, будет зависеть от давления. Если продукты реакции не дезактивируются, то, конечно, они могут вернуться в начальное состояние, так как они обладают для этого достаточной энергией. Можно предположить, что при высоких давлениях все системы, прошедшие через точку B, дезактивируются и, следовательно, в этих условиях σ равна единице и трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ равняется ρ.

Как было принято на стр. 298, ρ представляет собой вероятность того, что система останется на нижней из двух кривых потенциальной энергии, которые получаются в результате взаимодействия кривых I A и II в точке их пересечения B (рис. 82), и, следовательно, ρ может быть выражена уравнением (9). Если резонансная энергия мала, как можно полагать в данном случае, то уравнение (9) дает (ср. стр. 152):

$$\rho = \frac{4\pi^2\varepsilon^2}{hv\,|s_i - s_f|}. \tag{41}$$

Если принять v равным 10^{13} радиан/сек и $|s_i - s_f|$ равным 40 *ккал*/радиан на моль, то

$$\rho = 1{,}04 \times 10^{-6}\,\varepsilon^2, \tag{42}$$

где ε теперь выражена в *кал*/моль.

Связь между сингулетным и триплетным состояниями обусловлена взаимодействием между спиновым и орбитальным движением. Энергия этого взаимодействия мала. Так, например, для производных этилена вычисленные значения меньше 1 *кал*. Отсюда следует, что коэфициент ρ, равный при высоких давлениях трансмиссионному коэфициенту, имеет порядок величины 10^{-7}. Значение обратной величины суммы

состояний для крутильных колебаний, т. е. $1-e^{-h\nu_0/kT}$ (уравнение 40), несколько меньше единицы. Так как kT/h приблизительно равняется 10^{13}, то фактор частоты, который согласно уравнению (40) приближенно равен

$$\approx \frac{kT}{h}(1-e^{-h\nu_0/kT}),$$

для реакции изомеризации с низкой энергией активации будет иметь порядок величины 10^5-10^6. Более точные вычисления для цис-транс-превращения диметилового эфира малеиновой кислоты дают значение $3{,}7\cdot10^5$ и для бутена-2 — значение $2{,}5\cdot10^5$. Первое из них находится в хорошем согласии с экспериментальным значением (см. табл. 38), но для второго имеется сильное отклонение.

Ввиду этого была сделана попытка учесть квантование, о котором упоминалось выше. Вычисления должны основываться на постулате квантовой механики, согласно которому электронный переход, например из сингулетного состояния в триплетное, может произойти только между уровнями, находящимися в резонансе, т. е. между уровнями, которые почти точно совпадают.

Весьма вероятно, что в молекуле диметилового эфира малеиновой кислоты уровни энергии крутильного колебания расположены очень тесно, и, следовательно, этот случай является действительно классическим. Это подтверждается тем обстоятельством, что вычисление фактора частоты для цис-транс-изомеризации с учетом квантования дает значение $1{,}9\cdot10^4$, которое примерно в 10 раз меньше полученного выше. Однако в бутене-2 уровни энергии вдоль координаты реакции, вероятно, расположены сравнительно редко, и фактор частоты, найденный при учете квантования, равен примерно $2{,}7\cdot10^3$. Это значение лучше, чем вычисленное согласно классическому методу, но оно еще заметно отличается от экспериментального. Следует отметить, что фактор частоты для изомеризации бутена-2 значительно меньше, чем для других изученных веществ, и потому могут быть другие причины его исключительного поведения.

Реакция при низких давлениях. При очень низких давлениях заметную роль начинает играть множитель σ, входящий в трансмиссионный коэфициент.

Значение σ равно отношению скорости, с которой молекулы дезактивируются после перехода через точку B, к общей скорости всех превращений, которым может подвергнуться активированная молекула, в том числе и возможность возвращения в начальное состояние. Дезактивация может произойти в результате столкновения с другими молекулами или вследствие перехода энергии на другие — обычно колебательные — степени свободы внутри активированной молекулы. Если ν_c — число столкновений в секунду всех молекул системы, то число столкновений между активированными и нормальными молекулами будет равно $\nu_c e^{-E_0/RT}$, так как множитель $e^{-E_0/RT}$ представляет

собой долю активированных молекул. Если вероятность дезактивации при столкновении равна α_c, то скорость дезактивации при этом равна $\alpha_c\nu_c e^{-E_0/RT}$. Аналогично этому, если ν_i — частота появления возможности перехода энергии на i-ю колебательную степень свободы и α_i — соответствующая вероятность дезактивации, то скорость перехода энергии внутри активированной молекулы равна $\alpha_i\nu_i e^{-E_0/RT}$. Так как энергия остается внутри молекулы, то она (энергия) может перейти обратно на начальную, т. е. крутильную степень свободы по истечении времени τ_i (для i-го колебания). Поэтому переход энергии необязательно повлечет за собой дезактивацию. Энергия, конечно, может быть потеряна активированной молекулой при столкновении, и поэтому скорость дезактивации ω при переходе энергии на другие степени свободы равна

$$\omega=\sum_{i=1}^{m}\alpha_i\nu_i e^{-E_0/RT}\,\frac{\alpha_c\nu_c e^{-E_0/RT}}{\frac{1}{\tau_i}+\alpha_c\nu_c{}^{-E_0/RT}}, \tag{43}$$

где m — число колебательных степеней свободы, на которые может переходить энергия активации.

Дезактивация молекул может происходить не только вследствие переноса энергии при столкновении и вследствие внутреннего перераспределения, но также и вследствие того, что молекулы, перешедшие точку активации, могут вернуться обратно. Общая скорость этого процесса равна скорости реакции, т. е. $Ae^{-E/RT}$, где A — фактор частоты, равный примерно 10^5. Сумма скоростей всех превращений, которые могут произойти с активированной молекулой, таким образом, равна

$$(A+\alpha_c\nu_c+\sum\alpha_i\nu_i)\,e^{-E_0/RT};$$

и, следовательно, согласно данному выше определению,

$$\sigma=\frac{\alpha_c\nu_c+\omega\,e^{-E_0/RT}}{A+\alpha_c\nu_c+\sum\limits_{i=1}^{m}\alpha_i\nu_i}. \tag{44}$$

Если предположить, что все члены $\alpha_i\nu_i$ равны нулю, т. е. переход энергии с одной внутренней степени свободы на другую почти отсутствует, то уравнение (44) принимает вид

$$\sigma=\frac{\alpha_c\nu_c}{A+\alpha_c\nu_c}, \tag{45}$$

который аналогичен найденному экспериментально.

При изомеризации диметилового эфира малеиновой кислоты скорость начинает зависеть от давления приблизительно при 1 атм. Частота столкновений ν_c при этом имеет порядок величины 10^9, и так как A приблизительно равно 10^5, то α_c должно равняться примерно 10^{-4}. Эксперименталь-

ные данные для диметилового эфира малеиновой кислоты дают для α_c значение $5 \cdot 10^{-5}$, удовлетворительно согласующееся с теорией. Для бутена-2 совпадение, однако, хуже, что может быть обусловлено пренебрежением квантованием; квантование играет для этого вещества более существенную роль, чем для малеинового эфира.

Реакция с высокой энергией активации. Как и в рассмотренном выше случае, активированное состояние будет отличаться от начального только отсутствием крутильных колебаний. Следовательно, удельная скорость будет выражаться уравнением, аналогичным (40). Основное отличие будет заключаться в энергии активации и в значении трансмиссионного коэфициента. Если последнее принять равным единице, то, очевидно, фактор частоты будет порядка 10^{18}, который несколько больше найденного экспериментально. Разница, вероятно, обусловлена тем, что трансмиссионный коэфициент несколько меньше единицы, как это будет показано ниже. Значение $\varkappa$ в этом случае также дается уравнением (44), но теперь члены $\alpha_i \nu_i$, вероятно, намного больше, чем при реакции с низкой энергией активации. Возможно, это обусловлено тем, что в активированном состоянии угол вращения θ равен теперь 90°, и крутильное движение должно рассматриваться не как колебание, но как вращение, которое может сильно взаимодействовать с другими колебательными степенями свободы молекулы. Благодаря этому вероятность перехода энергии на колебательные степени свободы внутри молекулы заметно возрастет.

Следует отметить, что реакции с высокой энергией активации, повидимому, не зависят от давления. Это легко объяснить, допустив, что члены $\alpha_i \nu_i$ в уравнении (44) играют главную роль. Другими словами, для этого типа реакций большинство молекул после перехода через активированное состояние дезактивируется вследствие перераспределения энергии внутри молекул. Так как невозможно оценить значения α_i и ν_i, величина $\varkappa$ не может быть вычислена, но весьма вероятно, что она будет несколько меньше единицы.

Выбор пути реакции. Ввиду того, что для цис-транс-изомеризации производных этилена возможны два механизма, возникает вопрос, какими условиями определяется выбор пути реакции для данного вещества. Как следует из табл. 38, для соединений, содержащих бензольные кольца, преобладает путь с высокой энергией активации. Возможное объяснение этого факта заключается в том, что в случае сингулетного уровня в активированном состоянии двойная связь превращается в простую и энергия молекулы зависит от способности двух электронов образовать другие связи. В молекулах, в которых фенильные группы присоединены непосредственно к атомам углерода этилена, имеется широкая возможность резонанса, и, следовательно, сингулетное активированное состояние имеет меньшую потенциальную энергию, чем активированное состояние для таких молекул, как молекулы бутена-2 и диметилового эфира малеиновой кислоты, у которых подобный резонанс не может иметь места. Уменьшение энергии активации для верхнего пути реакции (см. рис. 82) в случае производных бензола обусловливает преобладание этого пути. Интересно было бы обнаружить экспериментальное изменение пути реакции цис-транс-изомеризации в зависимости от изменения условий опыта.

Туннельный эффект при вращении вокруг двойной связи. Известно, что при реакции инверсии аммиака в результате квантово-механического туннель-эффекта происходит просачивание через узкий потенциальный барьер* с частотою примерно 10^{10} в сек. Поэтому необходимо исследовать, нельзя ли объяснить существование двух механизмов цис-транс-изомеризации туннельным эффектом, происходящим на различных уровнях энергии.

Для высоких уровней потенциальный барьер сравнительно узок (рис. 82), и частота перехода при этом должна быть большой, в то время как для низких уровней частота туннельного перехода должна быть значительно меньше. Таким образом, становится возможным объяснить два наблюдаемых типа реакции, хотя остается неясным, почему такого рода механизм не встречается часто.

Подходящей формой уравнения для скорости изомеризации путем туннельного перехода на n-ном уровне крутильных колебаний является уравнение, аналогичное по форме уравнению (40):

$$k_n = \frac{\Delta_n}{h}\left(1 - e^{-h\nu/kT}\right) e^{-(n + 1/2)\, h\nu/kT}, \qquad (46)$$

где Δ_n/h — частота туннельного перехода на n-ном уровне и ν — частота крутильных колебаний. Величина $\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$ представляет собой энергию колебаний для n-ного уровня по отношению к минимуму кривой потенциальной энергии. Величина Δ_n/h может быть получена по методу, примененному Деннисоном и Уленбеком [16] при исследовании инверсии аммиака, и таким образом можно оценить величину k_n.

Для этилена энергии десятого и двадцатого уровней равны соответственно 25 и 48 *ккал*; это приближенно соответствует энергиям активации двух механизмов цис-транс-изомеризации. Соответствующие факторы частоты на основании уравнения (46) равны $7{,}2 \cdot 10^{3}$ и $5{,}2 \cdot 10^{11}$, что находится в довольно хорошем согласии с экспериментальными данными. Таким образом, для этилена скорость туннельного перехода получается правильного порядка величины, и создается впечатление, что этот механизм может играть важную роль при реакциях изомеризации. Однако для производных этилена совпадение между вычисленным и наблюденным значениями фактора частоты отсутствует. Большие значения приведенных моментов инерции для крутильных колебаний

* Узкий в направлении пути реакции. *(Прим. ред.)*

обусловливают значительное уменьшение скорости туннельного перехода, и вычисленные факторы частоты оказываются на несколько порядков величины меньше, чем полученные из экспериментальных данных. Таким образом, следует отказаться от интерпретации реакций цис-транс-изомеризации при помощи квантово-механического туннельного эффекта.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЗАКИСИ АЗОТА

Поверхность потенциальной энергии. Диссоциация закиси азота на молекулу азота и атом кислорода представляет собой реакцию, сопровождаемую электронным переходом. Нормальным состоянием закиси азота является $^1\Sigma$, в то время как нормальным состоянием молекулы азота является состояние $^1\Sigma$, а атомного кислорода ^3P. Эти продукты реакции могут быть получены только в том случае, если происходит изменение электронного состояния кислорода, так как в противном случае разложение закиси азота $(^1\Sigma)$ привело бы к атому кислорода в состоянии ^1D.

Задача построения поверхности потенциальной энергии для этой реакции состоит из двух частей: первая — построение потенциальной поверхности для реакции диссоциации

$$N_2O = N_2(^1\Sigma) + O(^1D)$$

и вторая — для системы $N_2(^1\Sigma)$ и $O(^3P)$.

Потенциальная энергия для реакции диссоциации закиси азота должна удовлетворять ряду условий, в том числе следующим: 1) при удалении атома кислорода в бесконечность потенциальная энергия должна равняться энергии нормальной молекулы азота; 2) при удалении в бесконечность атома азота потенциальная энергия должна равняться энергии окиси азота в состоянии $^4\Sigma$; 3) минимум энергии должен соответствовать опытным значениям энергии диссоциации и междуатомных расстояний; 4) потенциальная энергия должна соответствовать известным значениям частот колебаний.

Стирну и Эйрингу [17] удалось построить функцию, удовлетворяющую этим условиям, пользуясь известными междуатомными расстояниями и частотами нормальных колебаний. Полученная ими поверхность потенциальной энергии изображена на рис. 83. Угол между осями составляет 58°54′, и множитель уменьшения масштаба для расстояния N — N(r_2) равен 0,968 в согласии с требованиями уравнений (9) и (10) гл. III. Согласно рис. 83, молекула закиси азота будет оставаться в потенциальной яме в нижнем левом углу, которая представляет собой состояние равновесия, до тех пор пока не поглотит достаточной энергии, чтобы иметь возможность перейти в долину, параллельную оси r_1, что соответствует диссоциации на $N_2(^1\Sigma)$ и $O(^1D)$. Однако из рисунка видно, что на этом пути нет максимума, и, следовательно, если бы реакция действительно протекала таким образом, то энергия

активации должна была бы равняться теплоте диссоциации, т. е. примерно 90 *ккал*. Экспериментальная энергия активации составляет, однако, около 52 *ккал*. Разница объясняется тем фактом, что поверхность, представляющая систему $N_2(^1\Sigma) + O(^3P)$, пересекает рассматриваемую поверхность по линии, лежащей ниже уровня, соответствующего образованию атомов кислорода в состоянии ^1D.

Теперь необходимо построить поверхность для системы, состоящей из атома кислорода ^3P и молекулы азота $^1\Sigma$. При больших расстояниях кислород притягивается к ближнему атому молекулы азота ван-дер-ваальсовскими и кулоновскими силами, но по мере сближения кислорода и азота между ними возникает также отталкивание, энергия

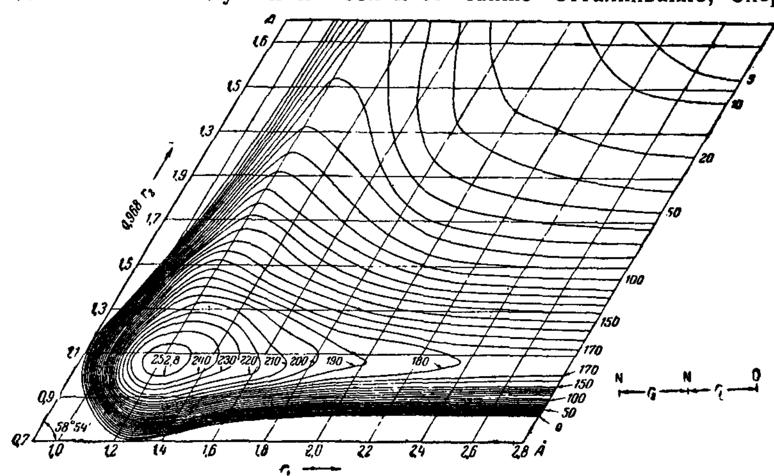


Рис. 83. Поверхность потенциальной энергии для реакции $N_2O(^1\Sigma) \rightarrow N_2(^1\Sigma) + O(^1D)$ *(Стирн и Эйринг)*.

которого равна половине суммы всех обменных интегралов между этими атомами (см. стр. 147). Если принять, что кулоновская часть потенциальной энергии составляет 14% от энергии, вычисляемой по кривой Морзе для окиси азота в нормальном состоянии, а энергия отталкивания составляет 43% [т. е. $\frac{1}{2}(100 - 14)$] от той же энергии, то *результирующее отталкивание* составит 29% от полной энергии, вычисляемой по кривой Морзе для нормального состояния окиси азота. Таким образом, каждая точка на кривой отталкивания для системы $N_2(^1\Sigma)$ и $O(^3P)$ получена умножением соответствующих значений потенциальной энергии окиси азота на 0,29. Это дает требуемую кривую как функцию от расстояния N — O. Ее положение относительно уровня энергии, соответствующего диссоциации закиси азота на $N_2(^1\Sigma)$ и $O(^1D)$, определяется из опытного значения разности энергии ^3P и ^1D уровней атомного кислорода, которое составляет 45 *ккал*.

Кривая потенциальной энергии для диссоциации

$$N_2O = N_2 (^1\Sigma) + O (^1D),$$

изображенная на рис. 84, является линией разреза поверхности, изображенной на рис. 83, вдоль дна долины параллельно оси r_1. Здесь же нанесена кривая отталкивания для системы $N_2 (^1\Sigma)$ и $O (^3P)$, полученная описанным выше способом из кривой Морзе для окиси азота. Если пренебречь резонансом в активированном состоянии, который, повидимому, мал вследствие слабого взаимодействия между сингулетным и триплетным состояниями, то положение точки пересечения двух кривых соответствует „классической" энергии активации реакции, равной 52,8 *ккал*. Расстояние N — O для активированного комплекса равно 1,73 Å. Если принять во внимание энергию колебаний нормального и активированного состояний, то энергия активации при абсолютном нуле E_0 получается 50,0 *ккал*, а в температурном интервале от 900 до 1000° K для E получается значение 52 *ккал*, которое находится в превосходном согласии с экспериментальным значением.

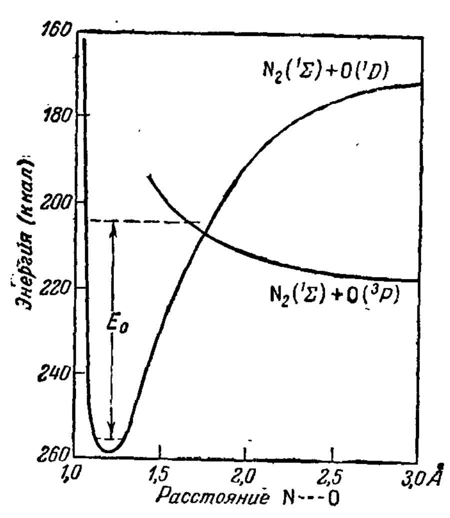


Рис. 84. Пересечение поверхностей потенциальной энергии систем $N_2(^1\Sigma) + O(^1D)$ и $N_2(^1\Sigma) + O(^3P)$ (*Стирн* и *Эйринг*).

Скорость реакции и трансмиссионный коэфициент. Согласно Фольмеру, скорость разложения закиси азота при сравнительно высоких давлениях может быть выражена уравнением [18]

$$k = 4{,}2 \cdot 10^9 \, e^{-53000/RT} \text{ сек.}^{-1}.$$

Следовательно, если энтропия активации имеет небольшое отрицательное значение, то весьма вероятно, что трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ должен приблизительно равняться 10^{-4}. Если бы значение $\varkappa$ равнялось единице, то фактор частоты был бы порядка 10^{13} вместо экспериментального значения порядка 10^9.

Уравнение теории абсолютных скоростей реакций для данного случая можно написать в следующем виде:

$$k = \varkappa \left(\frac{I_{\ddagger}}{I_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\prod\limits^{3} (1 - e^{-h\nu_{\ddagger}/kT})^{-1}}{\prod\limits^{4} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}} \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT}, \tag{47}$$

где индексы i и $\ddagger$ относятся к начальному и активированному состояниям соответственно. Частоты нормальных колебаний для начального состояния приняты равными 1288,4, 2224,1 и 589 (двукратное вырождение) *см*$^{-1}$, а для активированного состояния частоты, найденные при помощи поверхности потенциальной энергии, равны 2005 и 361 (двукратное вырождение) *см*$^{-1}$. Моменты инерции I_i равны $6{,}67 \cdot 10^{39}$, а I равен $10{,}14 \cdot 10^{-39}$ *г·см*^{2}. Если принять значение E_0 равным 51,2 *ккал*, которое получается вычитанием колебательной энергии из экспериментального значения энергии активации при температуре около 940° K (52,0 *ккал*), и подставить в уравнение (47) значение $k = 0{,}00192$ сек.$^{-1}$, полученное Нагасако и Фольмером, то для $\varkappa$ получается значение $1{,}88 \cdot 10^{-4}$. Если для E_0 принять значение 50 *ккал*, которое получается из кривых потенциальной энергии, то $\varkappa$ оказывается равным $3{,}5 - 10^{-4}$. Таким образом, трансмиссионный коэфициент имеет порядок величины 10^{-4}.

Пользуясь теорией неадиабатических реакций, изложенной в гл. III, и принимая во внимание форму кривых потенциальной энергии в точке их пересечения, нетрудно видеть, что расстояние между верхней и нижней поверхностями, соответствующее значению $\varkappa = 10^{-4}$, должно составлять около 5 *кал*/моль. Из большого числа возможных типов взаимодействия, которые могут обусловливать резонансную энергию ε такой величины, только два представляются вероятными: 1) взаимодействие электронного спина кислорода с его орбитальным магнитным моментом и 2) взаимодействие спинов электронов в атоме кислорода. Однако исследование вопроса показывает, что ни в одном из этих случаев получающиеся значения резонансной энергии не могут объяснить приведенного выше значения трансмиссионного коэфициента.

Возможно, что эту трудность можно обойти при помощи предположения, что энергия активации диссоциации закиси азота на несколько тысяч калорий больше приведенного выше значения (53 *ккал*) [19]. Если бы это действительно было так, то для того, чтобы объяснить наблюдаемую скорость реакции, фактор частоты пришлось бы увеличить в $10^2 - 10^3$ раз, и тогда коэфициент $\varkappa$ был бы порядка величины $10^{-1} - 10^{-2}$. В некоторых случаях диссоциация закиси азота имеет псевдо-мономолекулярный характер, и, следовательно, трансмиссионный коэфициент получился бы при этом меньше единицы при условии, что поступление энергии к реагирующей молекуле при столкновениях являлось бы медленным процессом, как это рассмотрено в гл. V. Если бы низкое значение $\varkappa$ было обязано этой причине, то при высоких давлениях оно должно было бы достичь единицы. Возможно, это обстоятельство является одним из факторов, обусловливающих необычайное поведение закиси азота при ее диссоциации при высоких давлениях.

ТУШЕНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ

Тушение в растворе. Общепринято, что тушение флюоресценции обусловливается превращением электронной энергии возбужденной молекулы в кинетическую энергию тушащей молекулы при их столкновении. Имеются указания, что по крайней мере в растворе тушение обусловливается более сложными процессами, чем простое столкновение. Повидимому, флюоресцирующая и тушащая частицы образуют определенный активированный комплекс, внутри которого происходит соответствующее перераспределение энергии. Исследование тушения флюоресценции ионами в растворе показывает, что процесс является бимолекулярным, и изменение скорости реакции с изменением ионной крепости совпадает с найденным для химического взаимодействия [20].

Как будет показано в гл. VIII, удельная скорость ионной реакции в разбавленном растворе зависит от ионной крепости μ среды согласно уравнению:

$$\lg k = \lg k_0 + 1{,}02\, z_A z_B \sqrt{\mu}, \tag{48}$$

где z_A и z_B — значности реагирующих ионов. Скорости тушения флюоресценции сульфата хинина ($z = 2$), флюоресцеина и акридона ($z = 0$) и антраценсульфоновой кислоты ($z = -1$) различными ионами действительно изменяются с ионной крепостью согласно уравнению (48).

Предположение, согласно которому при тушении флюоресценции образуется определенный активированный комплекс, находится в согласии с выводами, полученными для других случаев передачи энергии при газовых реакциях (ср. стр. 117—120). Возможно, что изменения так называемых „радиусов тушения" или „поперечных сечений тушения" различных молекул можно объяснить изменением взаимодействия между возбужденной молекулой и тушащим веществом.

Следует отметить, что действительный процесс тушения в растворе протекает часто настолько быстро, что стадией, определяющей скорость всей реакции, является диффузия молекул друг к другу. В этом случае скорость зависит от коэфициента диффузии и, следовательно, также от вязкости среды [21].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VI

1. M. G. Evans, H. Eyring, J. F. Kincaid, J. Chem. Phys. 6, 349 (1938).
2. M. Polanyi, „Atomic Reactions", Williams and Norgate, London, 1932; H. Beutler, M. Polanyi, Z. Physik. Chem. B, 1, 3 (1928); S. von Bogdandy, M. Polanyi, ibid. B, 1, 21 (1928); M. Polanyi, G. Schay, ibid. B, 1, 30 (1928); H. Ootuka, G. Schay, ibid. B, 1, 62, 68 (1928); H. Ootuka, ibid. B, 7, 407 (1930); M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Far. Soc. 35, 178 (1939).
3. J. L. Magee, J. Chem. Phys. 8, 687 (1940).
4. Magee — ссылка 3.
5. Magee — ссылка 3.

6. H. Ootuka, G. Schay, Z. Physik. Chem. B, 1, 68 (1928); E. Horn, M. Polanyi, H. Sattler, ibid. B, 17, 220 (1932).
7. Magee — ссылка 3.
8. C. E. H. Bawn, W. J. Dunning, Trans. Far. Soc. 35, 185 (1939); J. N. Haresnape, J. M. Stevels, E. Warhurst, ibid. 36, 465 (1940).
9. H. von Hartel, N. Meer, M. Polanyi, Z. Physik. Chem. B, 19, 139 (1932); J. Heller, M. Polanyi, ibid. B, 32, 633 (1933); F. Fairbrother, E. Warhurst, Trans. Far. Soc. 31, 987 (1935); J. L. Tuck, E. Warhurst, ibid. 32, 1501 (1936).
10. Haresnape, Stevels, Warhurst — ссылка 8.
11. R. A. Ogg, M. Polanyi, Trans. Far. Soc. 31, 1375 (1935); M. G. Evans, E. Warhurst, ibid. 35, 593 (1939).
12. M. G. Evans, M. Polanyi, ibid. 34, 11 (1938).
13. G. B. Kistiakowsky и др., Z. physik. Chem. A, 152, 369 (1931); J. Am. Chem. Soc. 54, 2208 (1932); 56, 638 (1934); 57, 269 (1936); 58, 766, 2428 (1936); B. Tamamushi, H. Akiyama, Z. Elektrochem. 43, 156 (1937); 45, 72 (1939); Bull. Chem. Soc. Japan 12, 382 (1937).
14. R. S. Mulliken, Phys. Rev. 41, 751 (1932).
15. J. L. Magee, W. Shand, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. 63, 677 (1941).
16. D. M. Dennison, G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. 41, 313 (1932); см. также F. T. Wall, G. Glockler, J. Chem. Phys. 5, 314 (1937).
17. A. E. Stearn, H. Eyring, ibid. 3, 778 (1935).
18. M. Volmer, H. Kummerow, Z. Physik. Chem. B, 9, 141 (1930); N. Nagasako, M. Volmer, ibid. B, 10, 414, (1930).
19. Ср. R. F. Hunter, Proc. Roy. Soc. 144, A, 386 (1934); R. M. Lewis, C. N. Hinshelwood, ibid. 168, A, 441 (1938); C. N. Hinshelwood, Trans. Far. Soc. 34, 70 (1938).
20. R. W. Stoughton, G. K. Rollefson, J. Am. Chem. Soc. 61, 2634 (1939); см. также idem, ibid. 62, 2264 (1940).
21. Ср. И. М. Франк и С. И. Вавилов, Z. Physik, 69, 100 (1931); Б. Свешников, Acta physicochim. URSS 3, 357 (1935); 4, 453, (1936).

Глава VII

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Известно, что многие реакции между газообразными веществами протекают значительно быстрее на поверхности твердого тела (катализатора), чем в газовой фазе. Обычно принимается, что первой стадией такого гетерогенного катализа является адсорбция реагирующих молекул, в результате которой реакция может протекать по более выгодному пути и требует меньшей энергии активации, чем соответствующая гомогенная реакция. Так как адсорбция газов должна играть важную роль в гетерогенных газовых реакциях, то этот вопрос необходимо рассмотреть специально.

АДСОРБЦИЯ

Ван-дер-ваальсовская и активированная адсорбции. Сравнительно недавно было установлено, что существует два главных типа адсорбции газов твердыми телами. Адсорбция первого типа, известная под названием „ван-дер-ваальсовской адсорбции", обусловливается силами физической природы, в особенности дисперсионными силами (Лондон, 1930 г.). Адсорбция второго типа, иногда называемая „хемисорбцией", обусловлена силами, аналогичными обычным силам химической связи.

Ван-дер-ваальсовская адсорбция обычно сопровождается малыми тепловыми эффектами, 5 *ккал*/моль или меньше, в то время как тепловой эффект хемисорбции имеет порядок величины, одинаковый с тепловыми эффектами химических реакций, именно — от 10 до 100 *ккал* на моль адсорбированного газа. Как было установленно Тейлором[1], адсорбция второго типа часто протекает медленно и требует заметной теплоты активации, почему и может быть названа „активированной адсорбцией". Вследствие высоких теплот активации, которые составляют около 20 *ккал*/моль, активированная адсорбция при низких температурах естественно протекает медленно. В этих условиях ван-дер-ваальсовская адсорбция будет превалировать, так как она требует очень небольшой энергии активации. С повышением температуры становится заметной активированная адсорбция, так как скорость ее увеличивается.

Разницу между ван-дер-ваальсовской и активированной адсорбцией легко объяснить при помощи кривых потенциальной энергии. Если

молекула газа приближается к поверхности, то при больших расстояниях появляется небольшое ван-дер-ваальсовское притяжение, как показывает кривая *I*, имеющая неглубокий миниум (рис. 85). Если расстояние становится меньше равновесного значения, соответствующего ван-дер-ваальсовской адсорбции, то появляется постепенно возрастающее отталкивание. Если может произойти более прочное, т. е. химическое соединение молекулы с твердой поверхностью, то этому процессу соответствует другая кривая потенциальной энергии, именно — кривая *II* на рис. 85. Минимум этой кривой соответствует положению равновесия при активированной адсорбции.

Переход от ван-дер-ваальсовской к активированной адсорбции происходит в точке пересечения кривых *I* и *II*, причем вследствие резонанса действительная кривая вблизи этой точки имеет форму пунктирной кривой *A*. Энергия, соответствующая ее высшей точке, равняется избытку энергии системы по отношению к состоянию, когда молекула удалена от поверхности, и, таким образом, является энергией активации активированной адсорбции *E*.

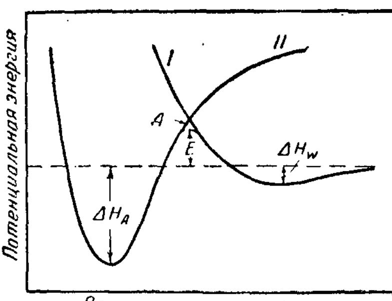


Рис. 85. Кривые потенциальной энергии для ван-дер-ваальсовской и активированной адсорбции.

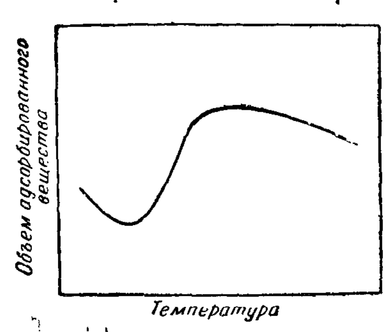


Рис. 86. Изменение количества адсорбированного вещества с температурой.

Теплоты адсорбции на рисунке обозначены через ΔH_W для ван-дер-ваальсовской и через ΔH_A для активированной адсорбции. То обстоятельство, что правая часть кривой *II* находится выше кривой *I*, означает, что процесс активированной адсорбции сопровождается частичной или полной диссоциацией молекулы адсорбированного газа. Разность энергий, соответствующая расстоянию между правыми частями кривых, равна теплоте диссоциации при активированной адсорбции.

Выше мы предполагали, что рассматриваемый газ способен к активированной адсорбции. Когда такой адсорбции не происходит, как, например, в случае инертных газов воздуха, на рис. 85 кривая потенциальной энергии *II* отсутствует.

Понятие об активированной адсорбции удовлетворительно объясняет многие явления, связанные с адсорбцией. Например, известно,

что теплота адсорбции часто бывает мала при низких температурах, но становится значительной при более высоких. Это объясняется тем, что при низких температурах превалирут ван-дер-ваальсовская адсорбция, в то время как при высоких температурах большую роль начинает играть активированная адсорбция или хемисорбция, сопровождаемая большими тепловыми эффектами. Действительные скорости адсорбции газов при низких температурах часто бывают большими, как, например, скорость адсорбции водорода на смеси окислов марганца и хрома при —78° C, но при высоких температурах на том же самом адсорбенте они становятся сравнительно малыми [2]. Часто наблюдаемое своеобразное изменение количества адсорбированного вещества с изменением температуры [3] (рис. 86) можно объяснить следующим образом. Так как адсорбция является экзотермическим процессом, то количество адсорбированного вещества при ван-дер-ваальсовской адсорбции при низких температурах уменьшается с возрастанием температуры. В то же время скорость активированной адсорбции и количество активированно адсорбированного вещества увеличиваются, так что начиная с некоторой температуры происходит увеличение общей адсорбции. При еще более высоких температурах с ее дальнейшим увеличением начинается нормальное уменьшение количества активированно адсорбированного вещества.

Несмотря на то, что адсорбция водорода на вольфрамовом порошке является медленным процессом и увеличивается с температурой, т. е. требует определенной энергии активации [4], было предположено, что в действительности для адсорбции на чистой поверхности того же металла не требуется никакой энергии активации [5]. Некоторые опыты, повидимому, показывали, что для чистой поверхности скорость адсорбции почти не зависит от температуры, и отсюда было сделано заключение, что адсорбция водорода на вольфраме не требует энергии активации. Однако, если поверхность покрыта кислородом, то, повидимому, адсорбция требует определенной энергии активации. Как будет показано ниже (стр. 342), имеются некоторые основания сомневаться в том, что скорость абсорбции на чистой поверхности металла не зависит от температуры. Но если бы даже энергия активации при адсорбции на вольфраме оказалась равной нулю, то все же этот результат не мог бы пролить свет на природу адсорбции водорода на других металлах, например на никеле, меди или железе, или на некоторых окислах, для которых энергия активации отлична от нуля [6].

Вычисление энергии активации. Можно попытаться вычислить энергию активации, сопровождающую хемисорбцию водорода на угле, при помощи метода построения поверхности потенциальной энергии, описанного в гл. III [7]. Реакцию между молекулой водорода и поверхностью углерода можно представить в следующем виде:

$$\begin{matrix} H-H \\ C-C \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \quad H \\ | \quad\ | \\ C-C. \end{matrix}$$

Если учитывать только четыре электрона, то потенциальную энергию системы можно приближенно вычислить по уравнению Лондона. Функции Морзе для связей H—H, C—C и C—H известны. Предполагая, что кулоновская энергия составляет 10% от полной энергии, можно построить поверхность потенциальной энергии при определенном расстоянии C—C. Для упрощения вычислений можно предположить, что молекула водорода приближается к атомам углерода таким образом, что система все время остается симметричной по отношению к перпендикуляру, проведенному через середину линии, соединяющей эти атомы. Потенциальную энергию тогда можно выразить как функцию двух параметров (рис. 87), а именно как функцию расстояния между двумя атомами водорода (r_1) и расстояния между центрами тяжести двух атомов углерода и двух атомов водорода (r_2) при заданной величине расстояния C—C. На рис. 88 изображен типичный пример получаемой таким образом поверхности.

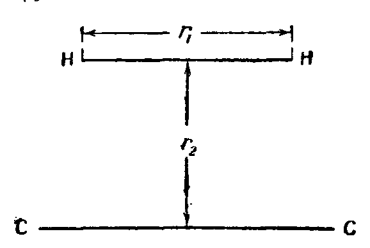


Рис. 87. Симметричное приближение молекулы водорода к двум неподвижным атомам углерода на поверхности.

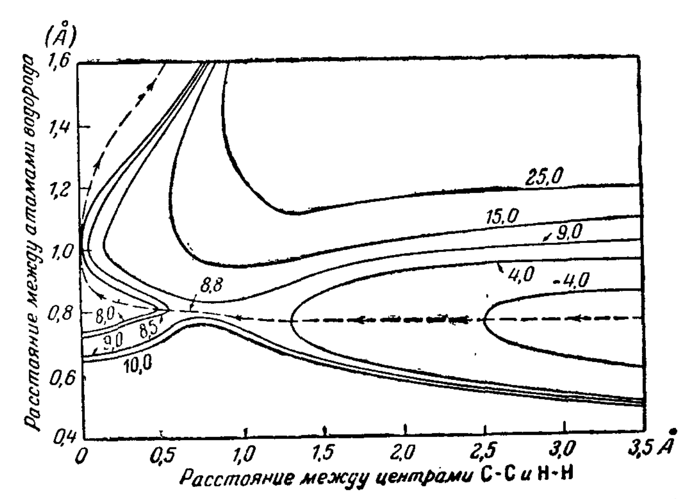


Рис. 88. Поверхность потенциальной энергии для адсорбции молекулы водорода на двух атомах углерода (*Шерман* и *Эйринг*).

Таким путем были получены энергии активации для адсорбции водорода на углероде для различных расстояний C—C в пределах от 1,5 до 4,5 Å. Результаты этих вычислений изображены в виде кривой *I*

на рис. 89. Эта кривая имеет минимум при расстоянии в 3,6 Å, которое и является наиболее благоприятным расстоянием между атомами углерода на поверхности при адсорбции водорода.

Приведенные выше кривые потенциальной энергии тождественны кривым, которые применяются для вычисления энергий активации гидрогенизации этилена и ацетилена и дают при этом удовлетворительные результаты. Однако этот метод вычислений в нашем случае не является вполне удовлетворительным, так как весьма вероятно, что связи C—H, образующиеся при адсорбции, заметно слабее обычных связей C—H, энергия диссоциации которых равняется 96 *ккал*. В самом деле, предположим, что адсорбция сопровождается разрывом связей H—H и C—C, требующих 103 *ккал* и 70 *ккал* соответственно, и что эти связи заменяются двумя связями C—H. Если бы последние были обычными связями, то тепловой эффект адсорбции составлял бы $2 \cdot 96 - (103 + 70)$, т. е. 19 *ккал*. Но в действительности связь H—H разрывается, а связь C—C остается без изменения, и, следовательно, теплота адсорбции при таком специальном механизме должна бы намного превосходить 19 *ккал*. В то же время экспериментальное значение теплоты адсорбции составляет всего около 1 *ккал*. Таким образом, весьма вероятно, что связи C—H, образующиеся при адсорбции, намного слабее нормальных связей в органических соединениях.

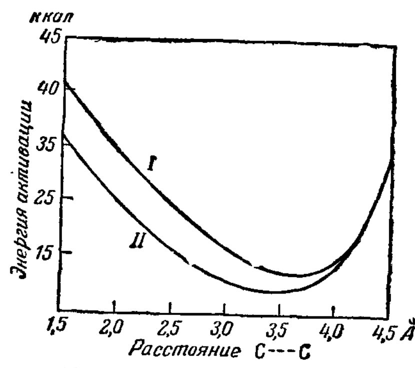


Рис. 89. Зависимость энергии активации адсорбции молекулы водорода от расстояния C—C *(Шерман и Эйринг)*.

Оценить энергию связи C—H можно следующим образом. Согласно экспериментальным данным

$$H_2 + 2C = 2(C \cdots H) + 1 \text{ ккал},$$

где 2C представляет собой два атома углерода на поверхности, а C···H изображает адсорбированный на углероде атом водорода. Так как теплота диссоциации молекулярного водорода составляет 103 *ккал*, то энергия связи C···H будет равна $\frac{1}{2}(103 + 1)$, т. е. 52 *ккал*. Ввиду этого вычисления энергии активации были повторены в предположении, что энергия связи C—H при адсорбции составляет 52 *ккал*. Результаты вычислений представлены на рис. 89 кривой *II*. Изменение, обусловленное новым значением энергии связи C—H, не очень велико. Интересно отметить, что попрежнему наиболее благоприятное расстояние C—C при адсорбции водорода равно 3,6 Å.

Поверхность потенциальной энергии, изображенная на рис. 88, была вычислена именно при этих условиях, причем предполагалось, что кулоновская энергия составляет 10% от полной энергии связи. При этом энергия активации получается равной 8,8 *ккал*. Если предположить, что кулоновские энергии связей C—H и C—C составляют 14% от полной энергии, то для энергии активации реакции между этиленом и водородом получается лучшее согласие с экспериментом. При этом же условии для энергии активации при адсорбции водорода на углероде получается значение 5,6 *ккал*.

На первый взгляд может показаться неожиданным, что полученное оптимальное расстояние C—C немного больше нормального расстояния *H*—*H* в молекуле водорода. Качественно это можно объяснить следующим образом. Рассмотрим случай, при котором расстояние C—C равняется нормальному расстоянию H—H в молекуле водорода, как показано на рис. 90. При этом взаимодействие между атомами H(1) и C(2) и атомами H(2) и C(1) получается большим, и поэтому величина γ в уравнении Лондона имеет относительно большое значение. Как было показано в гл. III, это должно привести к относительно высокой энергии активации. В предельном случае, когда атомы углерода находятся далеко друг от друга, при адсорбции будет происходить действительная диссоциация молекулы водорода, и энергия активации будет снова большой. Междуатомное расстояние C—C, равное 3,6 Å, очевидно, является наиболее благоприятным и дает минимум энергии активации.

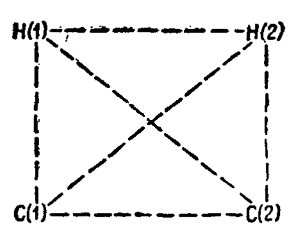


Рис. 90. Атомы углерода на поверхности; расстояние между ними равняется нормальному междуатомному расстоянию в молекуле водорода.

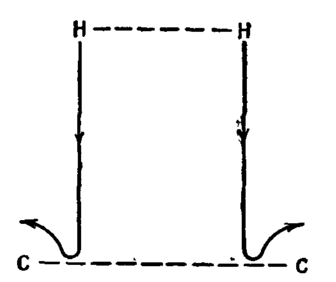


Рис. 91. Путь молекулы водорода при приближении к атомам углерода на поверхности.

Из рис. 88 можно сделать еще другой интересный вывод. Как будет показано ниже, когда молекула водорода приближается к поверхности, расстояние между ее атомами остается без изменения до тех пор, пока она не приблизится вплотную к линии, соединяющей атомы углерода. Конечно, при этом происходит небольшое растяжение связи H—H, но для того, чтобы расстояние между атомами увеличилось

заметно, молекула водорода, повидимому, должна достичь оси C — C. После этого атомы водорода начинают двигаться от поверхности до тех пор, пока не займут своего положения равновесия, как показано на рис. 91. В течение этого процесса разъединения атомов водорода расстояние C — H остается почти неизменным. Само собой разумеется, процессу десорбции водорода с поверхности углерода соответствует путь, обратный изображенному на рис. 91.

Были сделаны также вычисления энергии активации при адсорбции водорода на никеле [8]. В предположении, что для связи H — H кулоновская энергия составляет 14%, для связи Ni — H — 20% и для связи Ni — Ni — 30% от полной энергии соответствующих связей (ср. стр. 92), для энергии активации адсорбции водорода получается значение 24 *ккал* при расстоянии Ni — Ni, равном 2,38 Å. При той же модели значение теплоты адсорбции получается равным 4,6 *ккал*, которое, вероятно, меньше действительного.

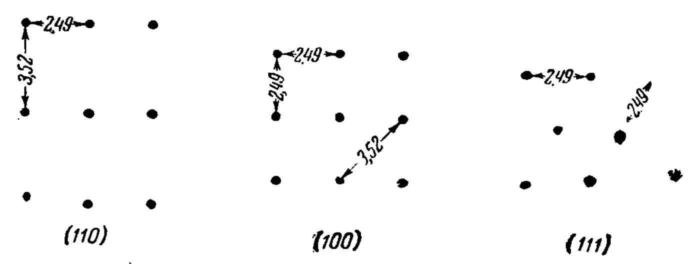


Рис. 92. Различные плоскости решетки кристалла никеля.

Строго говоря, для расстояния Ni — Ni возможны два значения: 2,49 и 3,52 Å, как это видно из рис. 92, изображающего различные плоскости кристалла никеля. Энергия активации для адсорбции водорода была вычислена для обоих этих расстояний [9]. При этом предполагалось, что кулоновская энергия для связи H — H составляет 11%, для Ni — Ni [10] — 37% и для связи Ni — H — 24% (т. е. среднее значение первых двух) от полных энергий соответствующих связей. Энергия активации при расстоянии Ni — Ni, равном 2,49 Å, получилась равной 75 *ккал*, а при расстоянии 3,52 Å — 57 *ккал*. Таким образом, очевидно, что атомы водорода будут адсорбироваться преимущественно на тех атомах никеля, расстояние между которыми равно 3,52 Å, и, следовательно, адсорбция будет происходить главным образом на плоскостях (100) и (110).

Хотя вычисленные энергии активации, несомненно, слишком высоки, общие выводы подтверждаются работами Бика и др. [11]. Ими было найдено, что каталитическая активность никелевой пленки при гидрогенизации этилена в том случае, когда плоскости (110) всех кристалликов расположены параллельно материалу носителя, в пять раз больше, чем в случае беспорядочного расположения кристалликов. Повидимому, специфические свойства активных центров и влияние промоторов определяются пространственным расположением атомов на поверхности катализатора [12].

Скорость адсорбции и теория абсолютных скоростей реакций. Процесс адсорбции можно рассматривать просто как бимолекулярную реакцию между молекулой или атомом газообразного вещества и атомом твердой поверхности или — в более общем случае — активным центром, занимающим определенное положение на адсорбирующей поверхности [13]. При этом реакция, т. е. адсорбция, протекает через стадию образования активированного комплекса между молекулой газа и активным центром поверхности, и скорость процесса определяется обычным образом (см. стр. 189), как скорость перехода этого комплекса через потенциальный барьер. Высота барьера равняется, конечно, энергии активации для адсорбции. В наиболее общем случае адсорбирующие центры поверхности не имеют одинаковой активности и, следовательно, подразделяются на несколько типов. Центры каждого типа имеют характерную для них поверхность потенциальной энергии и собственную теплоту и энтропию адсорбции.

Рассмотрим центры адсорбции одного определенного типа. Пусть число этих центров на данной стадии адсорбции равняется N_s и уменьшается по мере заполнения поверхности. Обозначим через N_g число молекул в газовой фазе, а через $N_\ddagger$ — число активированных комплексов на центрах данного типа. Если объем газовой фазы (в *см*³) равен V, а площадь поверхности (в *см*²) равна S, то концентрация в газовой фазе $c_g = N_g/V$ молекул/*см*³; концентрация адсорбционных центров $c_s = N_s/S$ центров/*см*²; концентрация активированных комплексов $c_\ddagger = N_\ddagger/S$ молекул/*см*².

Согласно основным положениям теории абсолютных скоростей реакций, можно предположить, что имеет место равновесие между молекулами газа, адсорбционными центрами и активированными комплексами. При условии идеального поведения всех компонентов можно написать

$$K = \frac{c_\ddagger}{c_g c_s} = \frac{N_\ddagger}{(N_g/V)N_s} = \tag{1}$$

$$= \frac{f'_\ddagger}{(f_g/V)f_s}, \tag{2}$$

где $f_\ddagger$ представляют собой полную сумму состояний активированного комплекса, f_g — молекулы газа и f_s — активного центра. Если обозначить через F_g — сумму состояний на единицу объема адсорбируемого газа, т. е.

$$F_g = \frac{f_g}{V}, \tag{3}$$

то из уравнений (1) и (2) вытекает, что

$$\frac{c_{\ddagger}}{c_g c_s} = \frac{f'_{\ddagger}}{F_g f_s}, \tag{4}$$

и, следовательно,

$$c_{\ddagger} = c_g c_s \frac{f'_{\ddagger}}{F_g f_s}. \tag{5}$$

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, скорость адсорбции газа на центрах i-го типа в расчете на квадратный сантиметр поверхности равна

$$v_{1(i)} = c_g c_{s(i)} \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\ddagger}}{F_g f_s}, \tag{6}$$

где сумма состояний $f_{\ddagger}$ отличается от $f'_{\ddagger}$, как обычно, тем, что в нее не входит та часть суммы состояний, которая соответствует поступательной степени свободы вдоль координаты реакции (стр. 190).

Если бы поверхность была однородной и все адсорбционные центры имели одинаковую активность, то c_s представляло бы общее число свободных центров на 1 $см^2$, а $f_{\ddagger}$ и f_s относились бы ко всем активированным комплексам и адсорбционным центрам соответственно. Тогда результирующая скорость адсорбции на всей поверхности была бы равна

$$v_1 = c_g c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\ddagger}}{F_g f_s}. \tag{7}$$

Если из сумм состояний выделить множители, в которые входят нулевые энергии (ср. стр. 190), то уравнение (7) примет вид

$$v_1 = c_g c_s \frac{kT}{h} \frac{f_{\ddagger}}{F_g f_s} e^{-\varepsilon_1/kT}, \tag{8}$$

где ε_1 — энергия активации при адсорбции одной молекулы при абсолютном нуле. Теперь значения энергий в суммах состояний каждой частицы отсчитываются от их уровней нулевой энергии.

Формулой (8) можно пользоваться также и в случае неоднородной поверхности, но при этом величины $f_{\ddagger}$, f_s и ε следует рассматривать как взвешенные средние всех типов активных центров поверхности. Ниже будет показано, что для неподвижного адсорбированного слоя отношение $f_{\ddagger}/f_s$ приближенно равно единице и, следовательно, практически поправка необходима только для энергии активации (см. стр. 379).

Неподвижные адсорбированные слои. В предыдущем изложении адсорбционные центры поверхности рассматривались как реагирующее вещество, и, следовательно, предполагалось, что для каждой адсорбированной молекулы необходим один активный центр. Это эквивалентно предположению, что адсорбированный на поверхности газ образует неподвижный слой, т. е. каждая молекула остается на том месте, где она адсорбировалась, до тех пор, пока не наступает десорбция. Следовательно, поступательная часть суммы состояний активированного комплекса $f_{\ddagger}$ равна единице. Остальную часть этой суммы состояний, соответствующую колебанию и вращению, обозначим через $b_{\ddagger}$. Так как адсорбционными центрами являются, вероятно, атомы металла или другого вещества, образующего поверхность, и эти атомы обладают только колебательной энергией, то сумму состояний f_s можно принять равной единице. Подставляя эти значения в уравнение (8), получим

$$v_1 = c_g c_s \frac{kT}{h} \frac{b_{\ddagger}}{F_g} e^{-\varepsilon_1/kT} = \tag{9}$$

$$= c_g c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{b_{\ddagger}}{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} b_g} e^{-\varepsilon_1/kT}. \tag{10}$$

Здесь сумма состояний молекулы газа F_g, отнесенная к единице объема, представлена в виде двух множителей, первый из которых соответствует поступательному движению с тремя степенями свободы $(2\pi mkT)^{3/2}/h^3$, а второй, обозначенный через b_g, — колебательному и вращательному движению.

Ввиду неподвижности активированного комплекса естественно считать, что он не имеет вращательного движения и что, следовательно, сумма состояний $b_{\ddagger}$ будет содержать только колебательную часть, значение которой, исключая число симметрии, можно принять равным единице. Аналогично этому колебательная часть суммы состояний b_g не будет сильно отличаться от единицы, и, следовательно, b_g можно считать равной сумме состояний вращательного движения двухатомной молекулы, т. е. равной $8\pi^2 IkT/h^2\sigma$. Тогда уравнение (10) примет вид:

$$v_1 = c_g c_s \frac{kT}{h} \frac{1/\sigma_{\ddagger}}{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{h^2\sigma}} e^{-\varepsilon_1/kT}, \tag{11}$$

или

$$v_1 = c_g c_s \frac{\sigma}{\sigma_{\ddagger}} \frac{h^4}{8\pi^2 I (2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\varepsilon_1/kT}, \tag{12}$$

где σ представляет собой число симметрии молекулы в газе, $\sigma_{\ddagger}$ — активированного комплекса.

До сих пор предполагалось, что в активированном состоянии молекула газа связана только с одним адсорбционным центром. Это дей-

ствительно имеет место при адсорбции одноатомных молекул и возможно в некоторых случаях адсорбции многоатомных молекул, но в большинстве случаев при адсорбции молекула занимает два соседних центра. При этом условии в уравнении (12) под c_s следует подразумевать число двойных центров на одном квадратном сантиметре, которое нетрудно вычислить, если известно число единичных адсорбционных центров. Если каждый центр имеет s соседних центров, то общее число двойных центров равно $\frac{1}{2}sc_s$, причем множитель $\frac{1}{2}$ введен потому, что в противном случае каждый центр учитывался бы дважды. Таким образом, начальная скорость адсорбции молекул газа, занимающих по два активных центра, будет в $\frac{1}{2}s$ раз больше скорости, определяемой уравнением (12), т. е. будет равна

$$v_1 = \frac{1}{2} sc_g c_s \frac{\sigma}{\sigma_\ddagger} \cdot \frac{h^4}{8\pi^2 I (2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\varepsilon_1/kT}, \qquad (13)$$

где c_s попрежнему представляет собой число единичных адсорбционных центров на 1 *см*². Ниже будет показано, что это уравнение остается в силе также и в том случае, если адсорбция сопровождается диссоциацией.

Подвижные адсорбированные слои. Рассмотренный случай интересно сравнить со случаем, когда молекулы в адсорбированном состоянии подвижны. При этом они, вероятно, сохраняют подвижность также и в активированном состоянии. Адсорбционнные центры в данном случае нельзя рассматривать в качестве реагирующего вещества, а активированный комплекс теперь представляет собой газовую молекулу в момент перед ее столкновением с поверхностью.

Считая, что имеется равновесие между начальным и активированным состояниями, можно написать [ср. уравнения (1) и (2)]:

$$K = \frac{c_\ddagger}{c_g} = \frac{N_\ddagger /S}{N_g/V} = \frac{F'_\ddagger}{F_g}, \qquad (14)$$

где F_g и $F'_\ddagger$ представляют собой соответственно сумму состояний единицы объема газа и сумму состояний активированного комплекса в расчете на 1 *см*² поверхности. При помощи метода, примененного в случае неподвижных молекул, получаем

$$v_1 = c_g \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_\ddagger}{F_g} e^{-\varepsilon_1/kT}. \qquad (15)$$

Так как активированные комплексы находятся в газовой фазе, то они, аналогично исходным молекулам газа, обладают колебательными и вращательными степенями свободы. Следовательно, отношение сумм состояний сводится к отношению их поступательных частей. В активированном состоянии молекула имеет только две степени свободы поступательного движения (вдоль поверхности), в то время как в газе она имеет три таких степени свободы. Поэтому значения $F_\ddagger$ и F_g равны соответственно $(2\pi mkT)/h^2$ и $(2\pi mkT)^{3/2}/h^3$ и, следовательно,

$$v_1 = c_g \frac{kT}{h} \cdot \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-\varepsilon_1/kT}. \qquad (16)$$

Если газ идеальный, то выражение $c_g kT$ равно давлению газа. Тогда, в частном случае отсутствия энергии активации, уравнение (16) перепишется в виде

$$v_1 = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}. \qquad (17)$$

Это выражение совпадает с классическим уравнением Герца-Кнудсена для числа молекул, ударяющихся о поверхность площадью в 1 *см*² за 1 сек. Оно выражает также скорость адсорбции при условии, что адсорбированные молекулы образуют подвижный слой и энергия активации адсорбции равна нулю.

Проверка уравнений адсорбции. Для проверки уравнений адсорбции, основанных на теории абсолютных скоростей реакций, необходимо иметь опытные данные для скорости адсорбции газов на телах с измеренной поверхностью. К сожалению, таких данных очень мало. Все рассмотренные ниже примеры относятся к адсорбции, при которой происходит диссоциация двухатомных молекул, но при этом, как будет показано ниже, уравнение (13), вообще говоря, остается применимым.

Приближенное сравнение опытных и вычисленных скоростей адсорбции впервые было сделано М. И. Темкиным [14], получившим уравнение, аналогичное уравнению (13). Он показал, что результаты измерений О. Н. Лейпунского [15] находятся в общем согласии с ожидаемыми из теории абсолютных скоростей реакций для неподвижных адсорбированных слоев.

Более точное сравнение можно сделать при помощи данных Эмметта для адсорбции азота и водорода на окислах железа и алюминия (так называемый катализатор „931") [16]. Поверхность такого катализатора нельзя определить прямым измерением, но ее можно оценить из данных по изменению количества адсорбированного вещества со временем.

Таблица 39

Вычисленные и наблюденные скорости адсорбции

Газ	Темп., °К	*E, ккал*	Скорость адсорбции	
			вычислено	наблюдено
N_2	544	14,4	$35{,}8 \cdot 10^{16}$	$3{,}4 \cdot 10^{16}$
H_2	194,5	10,4	$5{,}7 \cdot 10^{15}$	$1{,}8 \cdot 10^{17}$

В табл. 39 приведены наблюденные и вычисленные скорости, выраженные через число адсорбированных молекул при степени заполнения поверхности, равной приблизительно половине. Как видно из таблицы, между теоретическими и опытными данными в целом имеется удовлетворительное согласие. Возможно, что приведенное значение энергии активации для адсорбции водорода (10,4 *ккал*/моль) слишком велико. Если принять, что эта энергия равна 8,9 *ккал*, то получится почти полное совпадение наблюденных и вычисленных значений скорости адсорбции.

На первый взгляд может показаться, что уравнение (13) можно проверить при помощи данных Робертса[17] для скорости адсорбции водорода на чистой вольфрамовой проволоке с известной поверхностью. Однако имеются основания сомневаться в точности полученных им результатов. Если предположить, что каждая молекула водорода адсорбируется на двух центрах и что величина s равняется 4, а c_s равняется 10^{15} центров на 1 $см^2$, то уравнение (13) дает для скорости адсорбции при давлении 10^{-4} *мм* и температуре 79°К значение $9{,}84 \cdot 10^{17} e^{-E_1/RT}$ молекул на 1 $см^2$ в сек. Из данных Робертса наибольшее значение для скорости адсорбции получается равным $5{,}9 \cdot 10^{12}$ молекул на 1 $см^2$ в сек. Вычисленное и наблюденное значения совпадают, если принять, что энергия активации адсорбции составляет около 2,0 *ккал*. Однако опыт показывает, что скорость адсорбции и при 79° и при 295°К почти одинакова, и, следовательно, энергия активации, повидимому, равняется нулю. Можно также предположить, что на стадии, определяющей скорость процесса, активным является один центр из 10^5, но это представляется мало вероятным.

Таким образом, очень трудно объяснить, почему вычисленное значение скорости превосходит опытное в 10^5 раз, особенно если иметь в виду, что для других случаев получается хорошее совпадение. Возможно, что в опыте с водородом на вольфраме измерялась скорость не адсорбции, а какого-либо другого процесса, например, скорость доступа водорода к поверхности вольфрама в данных условиях опыта*. Если это предположение верно, то едва ли можно принять, что скорость адсорбции не зависит от температуры и что энергия активации равна нулю. Возможно, что энергия активации адсорбции составляет около 2 *ккал* и что скорость собственно адсорбции больше, чем скорость всего процесса в целом.

Скорость десорбции. Изменение количества адсорбированного твердым телом газа в зависимости от давления при постоянной температуре, т. е. изотерму адсорбции, можно представить или эмпирическим уравнением, или известным уравнением, впервые полученным Лангмюром[18] на основе кинетической интерпретации адсорбции газа в виде мономолекулярных слоев. Аналогичные результаты получил Фольмер[19], который предполагал, что адсорбированные молекулы подвижны, а также Фаулер[20], применивший статистические методы. Та же изотерма будет выведена ниже на основе теории абсолютных скоростей реакций.

---

* До некоторой степени аналогичное предположение было сделано самим Робертсом в сноске на стр. 76 его предварительного сообщения [J. K. Roberts, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **30**, 76 (1933—1934)].

Десорбцию молекул из неподвижного адсорбированного слоя можно рассматривать как процесс, протекающий через активированное состояние, при переходе через которое молекула, связанная с адсорбционным центром, принимает определенную конфигурацию и приобретает энергию активации, необходимую для ее отрыва от поверхности. Обозначим через N_a число адсорбированных молекул и через $N_\ddagger$ — число активированных комплексов, а через c_a и $c_\ddagger$ — их концентрации, выраженные через число молекул на 1 $см^2$. Тогда, вследствие наличия равновесия между адсорбированными и активированными молекулами, можно написать:

$$K = \frac{c_\ddagger}{c_a} = \frac{N_\ddagger/S}{N_a/S} = \frac{f'_\ddagger}{f_a} \tag{18}$$

и, следовательно,

$$c_\ddagger = c_a \frac{f'_\ddagger}{f_a}, \tag{19}$$

где f — полные суммы состояний. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, скорость десорбции, выраженная через число молекул, покидающих 1 $см^2$ поверхности за 1 сек., равна

$$v_2 = c_a \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{f_a}, \tag{20}$$

где в $f_\ddagger$ больше уже не входит сумма состояний поступательного движения через барьер потенциальной энергии. Выделяя множитель, в который входит разность энергий нулевых уровней, получим

$$v_2 = c_a \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{f_a} e^{-\varepsilon_2/kT}, \tag{21}$$

где ε_2 — энергия активации десорбции отдельной молекулы при абсолютном нуле.

Это уравнение можно проверить при помощи данных для скоростей десорбции окиси углерода с платины и кислорода с вольфрама[21]. Если считать, что активированные комплексы и адсорбированные молекулы неподвижны, то отношение $f_\ddagger/f_a$ приближенно должно равняться единице. Следовательно, если скорость десорбции выразить общей формулой

$$v_2 = Be^{-E_2/RT},$$

где E_2 — энергия активации на моль газа, то согласно уравнению (21) B должно равняться $c_a(kT/h)$. Для почти заполненной поверхности c_a можно принять равным 10^{15} молекул на 1 *см²*, и таким образом можно вычислить скорость десорбции. В табл. 40 приводятся вычисленные и экспериментальные значения B, причем скорости выражены через число молекул, десорбирующихся с 1 *см²* за 1 сек.

Таблица 40

Вычисленные и наблюденные скорости десорбции

Газ	Поверхность	Темп., °K	*E*, *ккал*	Скорость десорбции	
				B (вычисл.)	*B* (наблюд.)
CO	Pt	600	32,0	$1{,}25 \cdot 10^{28}$	$2{,}79 \cdot 10^{29}$
O_2	W	2000	165,0	$4{,}16 \cdot 10^{28}$	$13{,}4 \cdot 10^{30}$

В случае окиси углерода разница между наблюденным и вычисленным значениями невелика, но для кислорода она больше, чем можно было ожидать. Следует иметь в виду, что активированное состояние может иметь большее число вращательных и колебательных степеней свободы, чем адсорбированная молекула, благодаря чему предэкспоненциальный множитель может стать больше единицы; поэтому вычисленные значения скорости десорбции станут больше, чем приведенные в табл. 40.

Изотерма адсорбции. При условии адсорбционного равновесия скорости адсорбции и десорбции, выражаемые уравнениями (8) и (21), должны быть равны друг другу. Следовательно,

$$c_g c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g f_s} e^{-\varepsilon_1/kT} = c_a \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{f_a} e^{-\varepsilon_2/kT}, \tag{22}$$

откуда

$$\frac{c_a}{c_s} = c_g \frac{f_a}{F_g f_s} e^{\varepsilon/kT}, \tag{23}$$

где $\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ представляет собой теплоту, выделяющуюся при адсорбции отдельной молекулы при 0°K.

Если θ — степень заполнения поверхности, то $1 - \theta$ будет равняться доле свободной поверхности в данный момент времени, и

$$\frac{c_a}{c_s} = \frac{\theta}{1-\theta}. \tag{24}$$

Тогда, согласно уравнению (23), можно написать

$$\frac{\theta}{1-\theta} = c_g \frac{f_a}{F_g f_s} e^{\varepsilon/kT}. \tag{25}$$

Как было сказано выше, f_s можно положить равным единице, а F_g

можно представить в следующем виде

$$F_g = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} b_g. \tag{26}$$

Так как адсорбированные молекулы предполагаются неподвижными, то в сумму состояний f_a входит только часть, зависящая от внутренних степеней свободы b_g. Подставляя, наконец, вместо c_g дробь p/kT, уравнение (25) можно переписать в следующей форме

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}} \frac{b_a}{b_g} e^{\varepsilon/kT}, \tag{27}$$

которая тождественна выражению, полученному Фаулером.

Уравнение (27) можно записать в виде

$$\frac{\theta}{1-\theta} = ap, \tag{28}$$

в котором коэфициент a для данной системы является функцией только температуры. Представляя уравнение (28) в форме

$$\theta = \frac{ap}{1+ap}, \tag{29}$$

мы видим, что оно тождественно уравнению изотермы Лангмюра. Если степень заполнения поверхности мала, то $1 - \theta \approx 1$, и уравнение (28) приводится к виду

$$\theta = ap, \tag{30}$$

т. е. степень заполнения поверхности оказывается пропорциональной давлению.

Уравнения (29) и (30) были выведены из уравнения (7), основанного на предположении, что каждая молекула адсорбируется только на одном активном центре. Однако аналогичный результат можно получить из уравнения (13), при выводе которого предполагалось, что для адсорбции каждой молекулы необходимы два соседних активных центра.

Адсорбция, сопровождаемая диссоциацией. Применение квантовой механики к системе, состоящей из молекулы водорода и двух поверхностных атомов углерода или никеля, привело к заключению, что при наиболее устойчивой конфигурации расстояние между адсорбированными атомами водорода намного больше, чем в нормальной молекуле (см. стр. 333). Отсюда следует, что в этих случаях адсорбция сопровождается диссоциацией адсорбированной молекулы. Весьма вероятно, что активированная адсорбция во многих случаях сопровождается диссоциацией, и потому интересно рассмотреть, какое влияние это может оказать на вид уравнений для скорости адсорбции и десорбции и на изотерму адсорбции.

Следует различать два основных типа поведения молекул:

1) в процессе адсорбции молекулы диссоциируют, но при этом атомы остаются на соседних центрах;

2) диссоциация происходит в результате перехода одного или обоих атомов молекулы с одного активного центра на другой.

В первом случае активированный комплекс можно изобразить, как показано на рис. 93, на котором G_2 представляет собой адсорбированную молекулу газа, а S_2 — два соседних центра на поверхности. Равновесие между начальным, активированным и конечным состояниями можно представить в следующем виде:

$$\underset{\text{газ}}{G_2} + \underset{\text{поверхность}}{S_2} \rightleftharpoons \underset{\text{активированное состояние}}{(G_2S_2)^{\ddagger}} \rightleftharpoons \underset{\text{адсорбированные атомы}}{G-S\cdots S-G}$$

Скорость адсорбции можно выразить при помощи уравнения, аналогичного уравнению (7). Для скорости десорбции можно применить уравнение (20) или (21), а для изотермы адсорбции — уравнения (27), (28) и (29).

Когда диссоциация происходит в результате перехода атома с одного активного центра на другой, то, вообще говоря, могут иметь

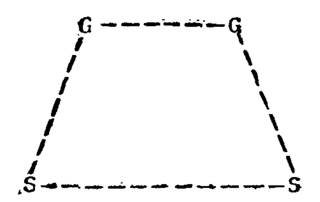


Рис. 93. Активированное состояние для адсорбции молекулы газа (G_2) на двух соседних центрах (S_2).

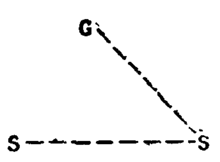


Рис. 94. Активированное состояние при переходе атома (G) с одного адсорбционного центра на другой.

место два случая: либо собственно адсорбция молекулы происходит быстро, а переход атома к другому центру — медленно, либо, наоборот, — адсорбция молекулы происходит медленно и является той стадией, которая определяет скорость всего процесса.

В первом случае активированное состояние можно изобразить так, как показано на рис. 94, и равновесие между адсорбцией и десорбцией можно представить в следующем виде

$$\underset{\text{газ}}{\tfrac{1}{2}G_2} + \underset{\text{поверхность}}{S_2} \rightleftharpoons \underset{\text{активированное состояние}}{(GS_2)^{\ddagger}} \rightleftharpoons \underset{\text{адсорбированный атом}}{G-S_2}$$

Для скорости адсорбции, аналогично уравнению (7), легко получить следующее выражение

$$v_1 = c_g^{1/2} c_s \frac{kT}{h} \frac{f_{\ddagger}}{F_g^{1/2} f_s} e^{-\varepsilon_1/kT}, \tag{31}$$

где отдельные буквы имеют тот же смысл, что и выше. Аналогичным образом скорость десорбции равна

$$v_2 = c_a \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\ddagger}}{f_a} e^{-\varepsilon_2/kT}. \tag{32}$$

При равновесии $v_1 = v_2$ и, следовательно,

$$\frac{c_a}{c_s} = c_g^{1/2} \frac{f_a}{f_s F_g^{1/2}} e^{\varepsilon/kT}. \tag{33}$$

Если, как и выше, через θ обозначить степень заполнения поверхности, то из уравнения (33) таким же путем, как и при выводе уравнений (27) и (28), получим [22]

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p^{1/2} \frac{h^{3/2}}{(2\pi)^{3/4}(kT)^{5/4}} \cdot \frac{b_a}{b_g^{1/2}} e^{\varepsilon/kT} \tag{34}$$

или

$$\frac{\theta}{1-\theta} = ap^{1/2}, \tag{35}$$

откуда

$$\theta = \frac{ap^{1/2}}{1 + ap^{1/2}}. \tag{36}$$

Для низких температур или для малых степеней заполнения находим

$$\theta = ap^{1/2}. \tag{37}$$

При втором типе диссоциации, когда результирующая скорость определяется стадией адсорбции, процесс можно представить в следующем виде

$$G_2 + S_2 \rightleftharpoons (G_2S_2)^{\ddagger},$$

$$(G_2S_2)^{\ddagger} + 2S' \rightleftharpoons 2GS' + S_2,$$

где S_2 — двойной активный центр, на котором первоначально адсорбируется молекула G_2, а S' — центр, на который переходит атом в конце процесса. Таким образом, как и в первом случае, в результате процесса молекула G_2 адсорбируется в виде атомов на двух активных центрах S'. Из условия равновесия между начальным и активированным состояниями можно найти следующее выражение для скорости адсорбции:

$$v_1 = c_g c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\ddagger}}{F_g f_s} e^{-\varepsilon_1/kT}, \tag{38}$$

где c_s — концентрация двойных центров. Аналогичным образом для скорости десорбции получаем

$$v_2 = \frac{c_a^2 c_s}{c_{s'}^2} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\ddagger} f_{s'}^2}{f_a^2 f_s} e^{-\varepsilon_2/kT}, \tag{39}$$

где $c_{s'}$ — концентрация единичных активных центров S'. Согласно уравнениям (38) и (39), для изотермы адсорбции получаем

$$\frac{c_a}{c_{s'}}=c_g^{1/2}\frac{f_a}{f_{s'}F_g^{1/2}}e^{\varepsilon/kT}. \qquad (40)$$

Как и должно быть, это уравнение тождественно уравнению (33) и, следовательно, также приводит к уравнениям типа (34)—(37).

Формулы для скоростей адсорбции и десорбции в первом и втором случае различны. Так, согласно уравнению (31), скорость пропорциональна корню квадратному из давления газа, а согласно уравнению (38), она пропорциональна первой степени давления. Для большинства изученных реакций показатель степени ближе к единице, чем к половине, и, следовательно, второй механизм, согласно которому скорость всего процесса определяется адсорбцией молекул, является более распространенным. Этот вывод подтверждается также совпадением вычисленных и наблюденных значений скоростей адсорбции, приведенных в табл. 39. Совпадение получается, если для вычисления пользоваться уравнением (13), которое эквивалентно уравнению (38). В то же время применение уравнения (31) приводит к значительному расхождению между вычисленными и экспериментальными значениями.

Следует, в частности, отметить, что расчет скорости по уравнению (31) на основе опытных данных Робертса об адсорбции водорода на вольфраме (стр. 342) приводит к большему значению, чем расчет по уравнению (13) и, следовательно, к еще большему отклонению от экспериментального значения.

Адсорбция при наличии взаимодействия. В предыдущих параграфах мы пренебрегали взаимодействием между адсорбированными молекулами или атомами. Однако этим взаимодействием можно объяснить часто наблюдаемые отклонения от полученной выше изотермы адсорбции. Например, было найдено, что константа a изменяется с температурой в противоположную сторону по сравнению с ожидавшейся.

Вообще говоря, эти отклонения можно объяснить с двух точек зрения: они могут быть обусловлены, во-первых, взаимодействием между адсорбированными частицами и, во-вторых, неоднородностью поверхности. Вероятно, при адсорбционных процессах оба эти фактора играют значительную роль.

О механизме взаимодействия между адсорбированными молекулами можно сделать различные предположения, из которых мы рассмотрим два. Однако прежде, чем останавливаться на этом вопросе, необходимо более подробно обсудить различие между подвижными и неподвижными поверхностными слоями [23].

В случае подвижного слоя энергия активации, необходимая для перехода молекулы с одного активного центра, на котором она адсорбирована, на соседний свободный центр, мала по сравнению с энергией

теплового движения. Поэтому молекулы будут свободно передвигаться вдоль поверхности, и при этом будет устанавливаться распределение Максвелла-Больцмана. Экспериментальные доказательства существования этого типа адсорбции были получены в нескольких случаях [24]. Если, с другой стороны, энергия активации, необходимая для перехода молекулы с одного места на другое, значительно больше энергии теплового движения адсорбированных молекул, то последние будут оставаться на тех местах, на которых они первоначально адсорбировались, и в этом случае образуется неподвижный слой.

В связи с вопросом о подвижных и неподвижных слоях необходимо рассмотреть распределение адсорбированных молекул на поверхности для любого числа таких молекул. Точного решения этой задачи до сих пор еще не существует. Однако следующая приближенная трактовка, основанная на специальном приеме расчета, который впервые был применен при изучении явлений упорядоченности в сплавах, дает правильную качественную картину и для поверхности [25].

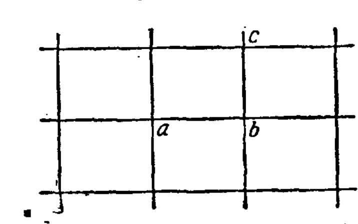


Рис. 95. Изображение поверхности в виде квадратной сетки.

Рассмотрим неподвижный слой и предположим, что адсорбированные атомы занимают определенные места на поверхности, которую можно представить себе в виде сетки рис. 95, состоящей из квадратных клеток. Для упрощения будем рассматривать взаимодействие только между соседними частицами. Например, мы будем учитывать взаимодействие между a и b и между b и c, но не будем учитывать взаимодействия между a и c. Предположим, что между ближайшими соседями имеется отталкивание, энергия которого V входит в соответствующий больцмановский фактор $\eta=e^{-V/kT}$. Энергию адсорбции атома, который адсорбирован на центре, окруженном свободными адсорбционными центрами, обозначим через ε.

Сумму состояний для молекулы газа можно представить в следующем виде:

$$f_g=\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\frac{kT}{p}b_g, \qquad (41)$$

где множитель kT/p написан вместо объема v, а b_g, как и выше, представляет собой колебательную и вращательную суммы состояний. Аналогичным образом сумма состояний для адсорбированной молекулы, не имеющей поблизости соседей, равна

$$f_a=b_a e^{-\varepsilon/kT}, \qquad (42)$$

причем поступательная часть суммы состояний отсутствует вследствие неподвижности поверхностного слоя. Если обозначить через ξ отношение сумм состояний для адсорбированной молекулы и молекулы газа, то

на основании уравнения (42) будем иметь

$$\xi = \frac{b_a}{f_g} e^{-\varepsilon/kT}. \tag{43}$$

Рассмотрим некоторую точку на адсорбирующей поверхности, например точку a на рис. 95, которая может быть занятой молекулой газа или быть свободной. Чтобы получить сумму состояний для системы, состоящей из адсорбционного центра и s окружающих его соседних центров (в случае, изображенном на рис. 95, $s=4$), необходимо учесть все возможные случаи распределения молекул по этим центрам, включая и тот случай, когда заняты все $s+1$ место.

Предположим сначала, что центральное место свободно; тогда, если рассматривать только остальные s центров, имеются следующие возможности:

1) Все места, соседние с центральным, свободны; при этом сумма состояний равна единице *.

2) Одна молекула занимает одно из соседних мест. Величина ξ, представляющая собой сумму состояний для адсорбированной молекулы, отнесенную к сумме состояний для молекулы в газе, не учитывает влияния молекул, адсорбированных на остальной части поверхности. Чтобы учесть этот эффект, введем множитель ζ, и тогда сумма состояний для данной конфигурации, т. е. при адсорбции одной молекулы на одном из соседних к центральному мест, равна произведению $\xi\zeta$, которое мы обозначим через Φ. Однако подобная конфигурация, при которой занято одно из соседних мест, может осуществляться s различными способами. Следовательно, в сумму состояний следует еще ввести соответствующий множитель, и ее можно представить в виде ${}^s_1P\Phi$, где ${}^s_1P$ означает число различных способов, которыми одно место может быть выбрано из общего числа s мест.

3) Заняты два места, соседних с центральным. При этом сумма состояний для каждого возможного способа выбора этих двух мест равна Φ^2. Так как число таких способов равно ${}^s_2P$, то результирующая сумма состояний равна ${}^s_2P\Phi^2$.

4) В общем случае, если занято n мест, соседних с центральным, сумма состояний равна ${}^s_nP\Phi^n$.

Таким образом, общая сумма состояний для случая, когда центральное место свободно, равняется сумме $s+1$ членов, а именно

$$f_s = 1 + {}^s_1P\Phi + {}^s_2P\Phi^2 + {}^s_3P\Phi^3 + \ldots + {}^s_nP\Phi^n + \ldots + {}^s_sP\Phi^s =$$

$$= \sum_{n=0}^{s} {}^s_nP\Phi^n = \tag{44}$$

$$= (1+\Phi)^s. \tag{45}$$

* Здесь авторы под термином „сумма состояний“ подразумевают отношение суммы состояний для адсорбированной молекулы к сумме состояний для молекулы в газе. *(Прим. ред.)*

Теперь рассмотрим случай, когда центральное место занято. При этом имеются следующие возможные распределения мест:

1) Если места, окружающие центр, свободны, то сумма состояний равна ξ.

2) Если занято одно из соседних мест, то сумма состояний равна $\xi^2\zeta\eta$, т. е. $\xi\eta\Phi$, где η — введенная выше функция, учитывающая отталкивание между соседними молекулами, а ζ — множитель, учитывающий влияние более удаленных молекул. Вследствие того, что занятое место можно выбрать s различными способами, эту сумму состояний следует умножить на ${}^s_1P$.

3) Если заняты два места, соседних с центральным, то сумма состояний равна $\xi^3\zeta^2\eta^2$ или $\xi(\eta\Phi)^2$, причем дополнительный множитель равен ${}^s_2P$.

4) В общем случае, если занято n мест, сумма состояний равна ${}^s_nP\xi(\eta\Phi)^n$.

Сумма всех этих членов дает общую сумму состояний для всех возможных комбинаций. Таким образом,

$$f = \xi + {}^s_1P\xi(\eta\Phi) + {}^s_2P\xi(\eta\Phi)^2 + \ldots + {}^s_nP\xi(\eta\Phi)^n + \ldots$$

$$\ldots + {}^s_sP\xi(\eta\Phi)^s = \tag{46}$$

$$= \xi(1+\eta\Phi)^s. \tag{47}$$

Отношение сумм состояний (45) и (47), очевидно, равняется отношению вероятности того, что центральное место остается свободным, к вероятности того, что оно занято, и это отношение равняется $(1-\theta)/\theta$. Следовательно,

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \xi\left(\frac{1+\eta\Phi}{1+\Phi}\right)^s. \tag{48}$$

Подставляя сюда выражение для ξ согласно уравнениям (41) и (43), получаем окончательное уравнение изотермы адсорбции

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p\,\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}}\cdot\frac{b_a}{b_g}\,e^{\varepsilon/kT}\left(\frac{1+\eta\Phi}{1+\Phi}\right)^s, \tag{49}$$

которое отличается от уравнения (27) наличием множителя $[(1+\eta\Phi)/(1+\Phi)]^s$, учитывающего взаимодействие.

Упрощенный способ учета взаимодействия. Изложенный выше способ учета взаимодействия приводит к довольно сложному выражению, и поэтому полезно иметь более простую формулу.

Как было найдено при изучении бинарных растворов (ср. стр. 397), в очень хорошем приближении можно принять, что энергия взаимодействия составляет основную часть изменения свободной энергии системы при смешении и что энтропия остается при этом почти без изменения. Поэтому интересно применить то же приближение к совершенно аналогичной задаче о взаимодействии молекул в адсорбирован-

ном слое. Прежде всего мы рассмотрим неподвижный слой, в котором каждая молекула, сохраняя тот же вид, как и в газе, занимает один активный центр поверхности. На каждой стадии процесса адсорбции число занятых центров, соседних с данным центром, в среднем будет равняться θs, где θ — степень заполнения поверхности. Под влиянием молекул, занимающих θs центров, теплота, выделяющаяся при адсорбции следующей молекулы, будет меньше, именно — на величину $s\theta V$, где V, как и выше, энергия взаимного отталкивания. Если ε представляет собой теплоту адсорбции молекулы газа на свободной поверхности, то при степени заполнения поверхности θ теплота адсорбции будет равна

$$\varepsilon' = \varepsilon - s\theta V. \quad (50)$$

Таким образом, теплота адсорбции в случае неподвижного слоя будет линейной функцией степени заполнения поверхности.

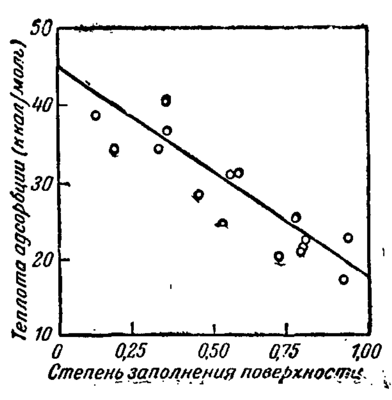


Рис. 96. Теплоты адсорбции водорода на вольфраме *(Робертс).*

Теплоты адсорбции водорода на чистом вольфраме при различных заполнениях измерялись Робертсом [26]. Результаты этих измерений изображены на рис. 96. Из него видно, что полученные значения действительно довольно хорошо ложатся на прямую линию, откуда следует, что водород образует на вольфраме неподвижный слой. Уменьшение теплоты адсорбции с увеличением степени заполнения, таким образом, обязано взаимодействию между адсорбированными частицами.

Отсюда следует, что для учета взаимодействия вместо применения функций η и Φ можно поступить проще, именно — заменить величину ε в уравнении (27) величиной $\varepsilon - s\theta V$, и, таким образом, изотерму адсорбции записать в следующем виде*:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p\,\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}}\cdot\frac{b_a}{b_g}\,e^{(\varepsilon - s\theta V)/kT}. \quad (51)$$

Уравнение изотермы адсорбции в этой форме можно получить также другим способом, который аналогичен методу, применяемому при изучении диффузии (стр. 506) и электродных процессов (стр. 547). Как было показано выше, междумолекулярное взаимодействие уменьшает теплоту адсорбции на величину $s\theta V$, и потому естественно предположить, что энергия активации адсорбции составляет от этой

* Подобная же зависимость между величинами θ, p, ε и T была найдена и подробно исследована Кобозевым и Гольдфельдом [ЖФХ, 10, 261 (1937)]. *(Прим. ред.)*

величины определенную часть α. Последняя представляет собой ту долю работы сил отталкивания, которая приходится на отрезок пути от начального до активированного состояния. Взаимодействие с несоседними молекулами не оказывает влияния на энергию активации. Таким образом, энергия активации на молекулу для адсорбции при данной степени заполнения вследствие отталкивания будет больше энергии активации ε_1 на свободной поверхности на величину $\alpha s\theta V$, и результирующая энергия активации будет равна $\varepsilon_1 + \alpha s\theta V$. С другой стороны, междумолекулярное отталкивание будет уменьшать энергию активации десорбции на величину, составляющую долю $(1-\alpha)$ от общей энергии взаимодействия молекул, и, таким образом, энергия активации этого процесса будет равна $\varepsilon_2 - (1-\alpha)s\theta V$.

Если в уравнения (8) и (21) подставить исправленные значения энергий активации, то для скоростей адсорбции (v_1) и десорбции (v_2) получим следующие выражения

$$v_1 = c_g c_s \frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{F_g f_s}\,e^{-(\varepsilon_1 + \alpha s\theta V)/kT} \quad (52)$$

и

$$v_2 = c_a \frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{f_a}\,e^{-[\varepsilon_2 - (1-\alpha)s\theta V]/kT}. \quad (53)$$

При равновесии, когда эти скорости равны друг другу, отношение площадей покрытой и свободной поверхности можно получить тем же методом, которым было получено уравнение (27), что дает

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p\,\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}}\cdot\frac{b_a}{b_g}\,e^{(\varepsilon - s\theta V)/kT}, \quad (54)$$

где ε, как и выше, равно $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, т. е. представляет собой теплоту адсорбции на молекулу на свободной поверхности. Непосредственно видно, что эта формула тождественна уравнению (51).

Следует отметить, что при выводе предыдущих формул подразумевалось, что для неподвижных слоев энергия активации, аналогично теплоте адсорбции, линейно зависит от степени заполнения поверхности.

Если предположить, что молекулы адсорбированного слоя подвижны, то они будут стремиться принять конфигурацию, соответствующую наименьшей внутренней энергии, чему будет препятствовать тепловое движение. Однако для поверхности, изображенной на рис. 95, влиянием этого движения в первом приближении можно пренебречь. Очевидно, вплоть до значения θ, равного 0,5, молекулы могут располагаться на поверхности таким образом (см. рис. 97), чтобы ни разу две молекулы не оказались на соседних центрах. Учитывая сделанное выше предположение о возможности пренебречь взаимодействием между всеми молекулами, за исключением взаимодействия между бли-

жайшими соседями, легко видеть, что энергия взаимодействия при этом будет равна нулю.

Если, однако, θ превышает 0,5, то взаимодействие должно играть определенную роль. В самом деле, теперь каждая молекула, которая дополнительно адсорбируется на поверхности с расположением активных центров в узлах квадратной сети (рис. 97), имеет вокруг себя четыре соседних молекулы. Теплота адсорбции, которая до сих пор оставалась неизменной, теперь примет новое значение, равное $\varepsilon - 4V$ (рис. 98). Влияние теплового движения молекул в предположении максвелл-

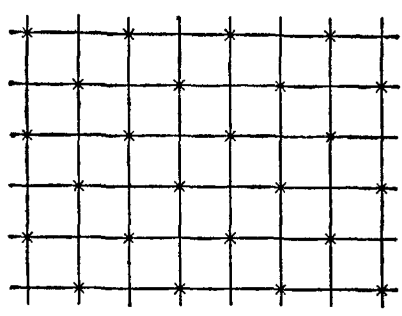


Рис. 97. Квадратная сетка, в которой ни одна пара соседних центров не занята адсорбированными молекулами.

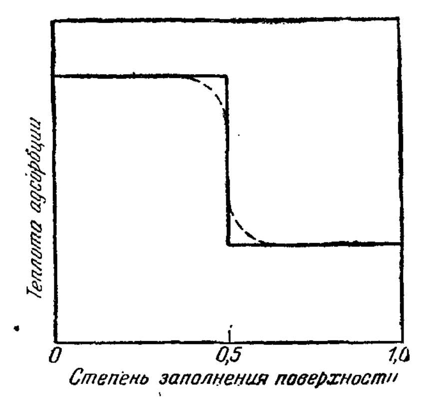


Рис. 98. Изменение теплоты адсорбции в зависимости от степени заполнения поверхности при наличии взаимодействия молекул.

больцмановского распределения выразится в плавном округлении углов ломаной кривой (рис. 98), степень которого будет определяться отношением V/kT [27].

Адсорбция на заполненной поверхности. Для некоторых вопросов, связанных с проблемой гетерогенных реакций (см. стр. 368), представляет интерес рассмотреть адсорбцию газа на поверхности, которая в значительной степени уже заполнена другим веществом, например ядом.

В простейшем случае можно предположить, что адсорбция газа и яда происходит на одних и тех же центрах, каждый из которых может удерживать одну или две молекулы (атома), и тогда можно воспользоваться уравнением (8). Если уравнение изотермы адсорбции (23) записать в сокращенной форме

$$\frac{c_a}{c_s} = Ac_g, \qquad (55)$$

где

$$A = \frac{f_a}{F_g f_s} e^{\varepsilon/kT},$$

то, применяя индекс p для обозначения яда, изотерму адсорбции яда можно выразить следующим образом:

$$\frac{c_{ap}}{c_s} = A_p c_{gp}, \qquad (55а)$$

где

$$A_p = \frac{f_{ap}}{F_{gp} f_s} e^{\varepsilon_p/kT}.$$

Обозначим через L общее число адсорбционных центров на 1 $см^2$ свободной поверхности. Оно равно $c_s + c_a + c_{ap}$. Если яд покрывает бо́льшую часть поверхности, то величиной c_a можно пренебречь, и тогда $L \approx c_s + c_{ap}$. Подставляя сюда выражение для c_{ap}, согласно уравнению (55а), получим

$$c_s = \frac{L}{1 + A_p c_{gp}}. \qquad (56)$$

Следовательно, уравнение (8) для скорости адсорбции газа примет вид

$$v_1 = \frac{Lc_g}{1 + A_p c_{gp}} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g f_s} e^{-\varepsilon_1/kT}. \qquad (57)$$

В случае сильно адсорбированного яда в этом выражении можно пренебречь единицей по сравнению с величиной $A_p c_{gp}$. Тогда, подставляя в уравнение (37) приведенное выше значение A_p, найдем

$$v_1 = L \frac{c_g}{c_{gp}} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger F_{gp}}{f_{ap} F_g} e^{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_p)/kT}. \qquad (58)$$

Отсюда видно, что скорость адсорбции пропорциональна давлению газа и обратно пропорциональна давлению сильно адсорбированного яда, причем под влиянием яда теплота активации адсорбции возрастает от значения ε_1 до значения $\varepsilon_1 + \varepsilon_p$, где ε_p — теплота адсорбции яда.

Влияние сильно адсорбированного яда на энергию активации адсорбции можно наглядно представить при помощи кривых потенциальной энергии. Если поверхность адсорбента в значительной степени заполнена сильно адсорбированным веществом, то для того, чтобы на поверхности мог образоваться активированный комплекс, т. е. для того, чтобы молекула газа могла адсорбироваться, необходимо, чтобы произошла десорбция этого постороннего вещества. Таким образом, кривая потенциальной энергии для адсорбции на свободной поверхности, изображенная на рис. 99 сплошной линией, в случае заполненной поверхности примет вид, изображенный пунктирной кривой. Значения потенциальной энергии активированного и конечного, т. е. адсорбированного, состояния возрастут на величину ε_p, численно равную теплоте десорбции (или адсорбции) яда. Таким образом, очевидно, что энергия активации адсорбции на отравленной поверхности будет равна $\varepsilon_1 + \varepsilon_p$, где ε_1 — соответствующее значение для свободной поверхности. Из рисунка

также видно, что энергия активации десорбции при этом останется неизменной.

Следует отметить, что в действительности скорость адсорбции не будет уменьшаться в той степени, в какой это следовало бы ожидать на основании увеличения теплоты активации. Действительно, адсорбция молекул газа сопровождается переходом молекул яда из адсорбированного состояния в газ, и, следовательно, при этом процессе происходит увеличение энтропии, что не имеет места при адсорбции на свободной поверхности. Легко показать *, что A_p равняется $e^{-\Delta F_p^0/kT}$, где ΔF_p^0 — стандартная свободная энергия адсорбции на молекулу яда. Если уравнение (8) написать в форме

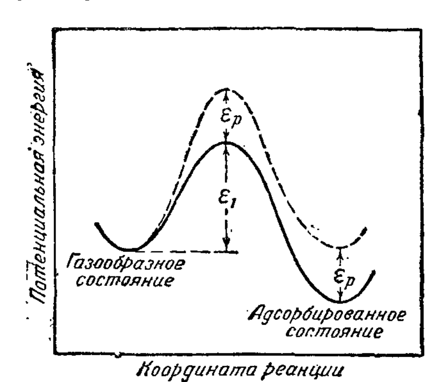


Рис. 99. Кривая потенциальной энергии для адсорбции на отравленной поверхности.

$$v_1 = c_g c_s \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_1^{\ddagger}/kT}, \tag{59}$$

где $\Delta F_1^{\ddagger}$ — свободная энергия активации (на молекулу) адсорбции газа на свободной поверхности, то из уравнения (58) следует, что скорость адсорбции на поверхности, покрытой ядом, равна

$$v_1 = L \frac{c_g}{c_{gp}} \frac{kT}{h} e^{-(\Delta F_1^{\ddagger} - \Delta F_p^0)/kT}. \tag{60}$$

Вследствие значительного изменения энтропии в процессе адсорбции и десорбции (ср. стр. 392) величина ΔF_p^0 часто имеет малое отрицательное значение, и, следовательно, разность $\Delta F_1^{\ddagger} - \Delta F_p^0$ мало отличается от $\Delta F_1^{\ddagger}$. Однако для сильно адсорбированного яда ΔF_p^0 имеет большое отрицательное значение, и скорость адсорбции газа будет значительно уменьшаться.

Так как энергия активации десорбции не изменяется под влиянием яда **, то скорость десорбции газа с отравленной поверхности будет

* При равновесии $A + B \rightleftharpoons C$ величина $(F_C/F_A F_B)\, e^{-E_0/RT}$ равна константе равновесия и, следовательно, будет равна $e^{-\Delta F^0/RT}$, где ΔF^0 — изменение стандартной свободной энергии (ср. стр. 190).

** Это утверждение справедливо только в том случае, если молекула яда не входит в активированный комплекс, образующийся при десорбции. Если в процессе десорбции молекулы газа образуется связь между ядом и поверхностью, то энергия активации десорбции будет уменьшаться.

попрежнему выражаться уравнением (21). Тогда из уравнений (21) и (58) вытекает уравнение „изотермы" в виде

$$c_a = L \frac{c_g}{c_{gp}} \cdot \frac{F_{gp} f_a}{F_g f_{ap}} e^{(\varepsilon - \varepsilon_p)/kT}, \tag{61}$$

где, как и выше, величина ε, равная $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, представляет собой выделяющуюся теплоту адсорбции на молекулу газа на свободной поверхности. Согласно уравнению (61), эффективная теплота адсорбции на отравленной поверхности равна $\varepsilon - \varepsilon_p$, что находится в согласии с рис. 99. Таким образом, теплота, выделяющаяся при адсорбции газа, уменьшается на величину, необходимую для десорбции яда.

Применяя методы, описанные в этом параграфе, можно вывести уравнения, аналогичные уравнениям (58) и (61), для различных типов адсорбции газа и яда, например для адсорбции на двойных центрах или для адсорбции, сопровождающейся диссоциацией. В качестве иллюстрации ниже (стр. 370) будет приведен пример разложения аммиака, адсорбированного на двойных центрах поверхности, отравленной атомами водорода.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Стадия, определяющая скорость гетерогенных реакций. С точки зрения теории абсолютных скоростей реакций достаточно рассмотреть только равновесие между начальным и активированным состояниями, не останавливаясь на других сторонах реакции. Однако часто представляет интерес более подробно разобраться в происходящем процессе. В общем случае реакцию, протекающую на поверхности, можно подразделить на пять стадий, причем наиболее медленная из них определяет скорость всего процесса. Такими последовательными стадиями являются следующие *:

1) доставка газообразных реагирующих веществ к поверхности;
2) адсорбция газов;
3) реакция на поверхности;
4) десорбция продуктов реакции;
5) отвод продуктов реакции от поверхности в газовую фазу.

Диффузия как стадия, определяющая скорость реакции. 1-я и 5-я стадии представляют собой обычный процесс диффузии, и если бы любая из них определяла скорость всей реакции, то температурный коэфициент последней был бы того же порядка величины, что и для

* Приведенную классификацию нельзя считать единственно возможной. Например, во многих случаях собственно реакция на поверхности, в свою очередь, может состоять из двух стадий, одна из которых связана с адсорбцией, а другая — с диссоциацией [А. А. Баландин, ЖФХ, **14**, 1160 (1940)]. *(Прим. ред.)*

диффузии газов. Однако, в отличие от скоростей гетерогенных реакций, скорость диффузии газов зависит от температуры не экспоненциально, а возрастает пропорционально квадратному корню из температуры. Далее, поверхностные реакции обычно имеют значения энергии активации около 30 *ккал* (см. табл. 44 на стр. 376), в то время как температурный коэфициент диффузии очень мал.

Одно время тормозящее действие серного ангидрида на реакцию соединения сернистого ангидрида с кислородом на поверхности платины приписывалось тому, что реагирующим молекулам необходимо продиффундировать через слой серного ангидрида прежде, чем начнется поверхностная реакция. Если бы реакция соединения на поверхности протекала быстро по сравнению с диффузией, которая таким образом определяла бы скорость всего процесса, то полученные результаты были бы понятны. Однако было отмечено [28], что для количественного объяснения наблюдаемого торможения слой серного ангидрида должен иметь видимую толщину. Поэтому в данном случае совершенно невероятно, чтобы диффузия к поверхности была бы наиболее медленным процессом.

Следует отметить, что скорость диффузии к катализатору и от него часто играет существенную роль в технических реакциях между газами, когда скорость течения газа определяет общую скорость образования продуктов реакции. Вследствие своей малой скорости в растворах диффузия также часто является наиболее медленной стадией в реакциях между жидкостью и твердым телом.

Адсорбция и десорбция как стадии, определяющие скорость реакции. Вообще говоря, можно ожидать, что 2-й и 4-й процессы будут представлять собой медленную стадию гетерогенной реакции в том случае, если энергия активации адсорбции или десорбции велика или если поверхностная реакция 3 протекает быстро вследствие своей низкой энергии активации. Такая быстрая реакция вообще происходит в тех случаях, когда адсорбированными частицами являются атомы, для которых энергия активации соединения мала или равна нулю.

Примерами реакций, скорость которых определяется десорбцией образующихся веществ, повидимому, могут служить гетерогенные орто-пара-превращения водорода при высоких температурах [29] и реакция обмена между водородом и дейтерием [30]. Как было предположено, механизм орто-пара-превращения состоит в хемосорбции водорода на поверхности катализатора, которая сопровождается диссоциацией на атомы и их последующей перегруппировкой, приводящей к образованию равновесных концентраций орто- и пара-молекул. Это заключение подтверждается тем, что существует параллелизм между активностью поверхности относительно орто-пара-превращения и относительно ее способности к активированной адсорбции водорода [31]. Если предложенный механизм правилен, то весьма вероятно, что собственно

соединение атомов на поверхности происходит очень быстро, и, следовательно, медленной стадией реакции должны являться процессы адсорбции реагирующих веществ и десорбции продуктов реакции. Процессы адсорбции и десорбции, повидимому, также представляют собой медленную стадию гетерогенной реакции между водородом и дейтерием. Поверхностная реакция, вероятно, состоит в соединении адсорбированных атомов и, следовательно, требует малой энергии активации. Существенно, что кинетически реакция орто-пара-превращения водорода и реакция между водородом и дейтерием очень похожи друг на друга.

При каталитическом синтезе аммиака из азота и водорода скорость реакции, повидимому, определяется адсорбцией азота, а при разложении его — десорбцией [32]. Было обнаружено, что на активном железе, служащем катализатором при синтезе аммиака, изотопный обмен между молекулой дейтерия и водородом аммиака происходит уже при обычных температурах. Реакция обмена, вероятно, протекает через стадию активированной адсорбции аммиака и дейтерия, сопровождаемую диссоциацией, по следующей схеме:

$$NH_3\,(\text{газ}) \rightleftharpoons NH_2\,(\text{адс.}) + H\,(\text{адс.})$$

и

$$D_2\,(\text{газ}) \rightleftharpoons 2D\,(\text{адс.}),$$

после чего происходят соединение и десорбция

$$NH_2\,(\text{адс.}) + D\,(\text{адс.}) \rightleftharpoons NH_2D\,(\text{газ}).$$

Адсорбция молекулы NH_2D, ее диссоциация на NHD и H и соединение радикала NHD с адсорбированным атомом D приводит к образованию NHD_2. Наконец, в результате подобного же процесса может получаться ND_3.

Отсюда, очевидно, следует, что диссоциация водорода или аммиака не может являться стадией, определяющей скорость синтеза или разложения аммиака на активном железе. Таким образом, методом исключения мы находим, что наблюдаемые скорости этих реакций обусловлены медленными процессами активированной адсорбции и десорбции азота.

Это заключение подтверждается измерениями скорости активированной адсорбции азота на железном катализаторе [33]. Если к полученной из этих данных величине энергии активации прибавить теплоту адсорбции, то сумма, равная энергии активации десорбции, составит от 49 до 57 *ккал* при температуре около 400° С. Опытное значение энергии активации разложения аммиака на железе составляет около 54 *ккал* [34]. Это совпадение подтверждает сделанное заключение о том, что именно десорбция азота определяет скорость реакции.

Теория абсолютных скоростей реакций. Формально проблема химической реакции на поверхности вполне аналогична проблеме адсорбции, так как в обоих случаях начальным состоянием является

молекула или молекулы в газовой фазе, а активированным состоянием — адсорбированный молекулярный комплекс. Как обычно, предполагается, что активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами в газовой фазе, и скорость реакции можно обычным образом представить как функцию от концентрации последних.

Кинетические уравнения для поверхностных реакций были выведены Лэнгмюром и другими [35]. Ниже будет показано, что аналогичные уравнения, но с более раскрытым смыслом констант можно получить при помощи метода, описанного в предыдущих разделах этой главы, если рассматривать поверхность как одно из реагирующих веществ. При помощи этих уравнений были вычислены скорости многих реакций, протекающих на поверхности между газообразными веществами, причем вычисленные значения оказались в согласии с экспериментальными.

Для наших целей будет удобно подразделить различные реакции на отдельные группы в зависимости от числа молекул (одна или две), участвующих в данном химическом превращении.

Мономолекулярные реакции. Предположим, что в реакции принимает участие одна молекула газообразного вещества A, и обозначим через S активный центр поверхности, на котором происходит эта реакция. Активированный комплекс представляет собой адсорбированную молекулу, которая имеет некоторую избыточную энергию и соответствующую конфигурацию. Равновесие между начальным и активированным состоянием можно записать в следующем виде:

$$A + S \rightleftarrows (A - S)^{\ddagger} \longrightarrow \text{продукты реакции.}$$

Следовательно, на том же основании, что и на стр. 337, можно написать

$$\frac{c_{\ddagger}}{c_g c_s} = \frac{f_{\ddagger}}{F_g f_s} e^{-\varepsilon_0/kT},$$

где ε_0 — энергия активации на молекулу при 0°K, а остальные символы имеют те же значения, что и выше. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, скорость данной реакции равна

$$v = c_g c_s \frac{kT}{h} \frac{f_{\ddagger}}{F_g f_s} e^{-\varepsilon_0/kT}. \qquad (62)$$

Следует отметить, что это выражение внешне вполне аналогично уравнению (8) для скорости адсорбции. Активированные состояния в этих двух случаях разные, но, поскольку активированные комплексы в обоих случаях представляют собой неподвижную молекулу, связанную с активным центром поверхности, их суммы состояний при обычных температурах можно принять равными единице.

Реакции первого порядка. Применим уравнение (62) к двум случаям. Во-первых, предположим, что заполнение поверхности адсорбированными молекулами мало, и поэтому концентрация свободных активных центров на поверхности c_s практически постоянна и почти равна числу активных центров на 1 *см*² совершенно свободной поверхности. При этих условиях в уравнении (62) c_s можно считать константой, и тогда легко видеть, что скорость реакции на данной поверхности пропорциональна концентрации реагирующего вещества в газовой фазе. Таким образом кинетически реакция оказывается первого порядка. Известно большое число примеров такого рода реакций.

Если в уравнение (62) подставить выражения для сумм состояний, то для случая, когда реагирующее вещество представляет собой двухатомную молекулу, скорость мономолекулярной реакции первого порядка выразится следующим образом:

$$v = c_g c_s \frac{\sigma}{\sigma_{\ddagger}} \cdot \frac{\frac{1}{2} s h^4}{8\pi^2 I (2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\varepsilon_0/kT}, \qquad (63)$$

где s — общее число активных центров, смежных с любым данным активным центром, σ и $\sigma_{\ddagger}$ — числа симметрии для реагирующей молекулы и для активированного комплекса соответственно, I — момент инерции реагирующей молекулы, m — ее масса. Для нелинейной многоатомной молекулы скорость реакции будет равна

$$v = c_g c_s \frac{\sigma}{\sigma_{\ddagger}} \frac{\frac{1}{2} s h^5}{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} e^{-\varepsilon_0/kT}, \qquad (64)$$

где A, B и C — три момента инерции реагирующей молекулы. В обоих этих уравнениях c_s представляет собой число активных центров на 1 *см*² поверхности, а множитель $^1/_2\, s$ введен для тех случаев, когда активированный комплекс удерживается одновременно двумя активными центрами.

Удельные скорости поверхностных реакций были вычислены по этим уравнениям для разложения фосфина [36], иодистого водорода [37] и закиси азота [38]. При этом значения моментов инерции либо брались из опыта, либо были соответствующим образом оценены; значение s в каждом случае было принято равным 4, а поверхность предполагалась гладкой и почти свободной, причем число свободных мест во всех случаях принималось равным 10^{15} на 1 *см*².

В табл. 41 приведены результаты вычислений и экспериментальные данные для сравнительно гладких поверхностей. Приведенные значения представляют собой обычные константы скорости реакции первого порядка, отнесенные к единице площади данной поверхности.

Хотя вычисленные и измеренные скорости находятся в удовлетворительном согласии друг с другом, все же следует отметить, что вычисленные значения для разложения фосфина и закиси азота слишком малы. Это обстоятельство отчасти может быть связано с неоднородностью поверх-

Таблица 41

Измеренные и вычисленные скорости поверхностных реакций первого порядка

Реагирующее вещество	Поверхность	Темп., °K	Удельная скорость реакции, сек$^{-1}$	
			вычислено	наблюдено
PH_3	Стекло	684	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	$4{,}7 \cdot 10^{-7}$
HI	Платина	836	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
N_2O	Золото	1211	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$	$12{,}3 \cdot 10^{-5}$

ности, вследствие чего число активных центров в действительности может быть больше принятого, а отчасти может быть обусловлено наличием некоторой свободы движения в активированном состоянии. Полагая сумму состояний активированного комплекса равной единице, мы этим самым допускаем, что в активированном состоянии отсутствует какое бы то ни было движение. Однако в случае сравнительно сложных молекул, как фосфин или закись азота, в активированном состоянии весьма вероятно наличие вращения или либраций. Если учесть это движение, дополнив суммы состояний соответствующим множителем, то вычисленные значения скоростей реакций возрастут.

Реакции нулевого порядка. Если степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами велика, то величина c_s зависит от давления газа, и тогда для вычисления скорости реакции по уравнению (62) можно воспользоваться уравнением изотермы адсорбции. Подставляя в уравнение (62) значение $c_g c_s$, полученное из уравнения (23)

$$c_g c_s = c_a \frac{F_g f_s}{f_a} e^{-\varepsilon/kT}, \tag{65}$$

найдем

$$v = c_a \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\ddagger}}{f_a} e^{-(\varepsilon_0 + \varepsilon)/kT}, \tag{66}$$

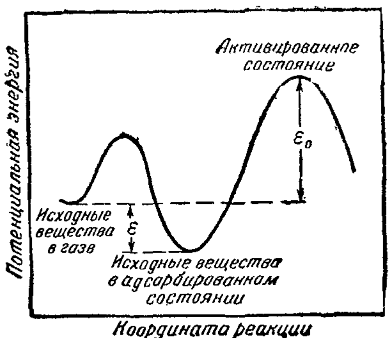


Рис. 100. Кривая потенциальной энергии, иллюстрирующая „поверхностную энергию активации".

где ε — теплота адсорбции молекулы реагирующего вещества. Если поверхность почти полностью покрыта адсорбированными молекулами, то c_a, можно считать постоянной величиной, и тогда, согласно уравнению (66), скорость реакции фактически не будет зависеть от давления реагирующего вещества. В этом случае реакция будет нулевого порядка.

В уравнении (66) для скорости реакции роль исходных реагирующих веществ, очевидно, играют не молекулы газа, а адсорбированные молекулы. „Поверхностная энергия активации", т. е. разность между энер-

гией активированного состояния и энергией *адсорбированных* реагирующих молекул, равна $\varepsilon_0 + \varepsilon$. К тому же заключению приводит кривая потенциальной энергии, изображенная на рис. 100. Разность между энергией активированного состояния и энергией начальных газообразных веществ (на моль), равная экспериментальной энергии активации, равна ε_0. Теплота адсорбции реагирующих веществ равна ε, и следовательно, как видно из рисунка, энергия, которую должны приобрести *адсорбированные* молекулы для того, чтобы преодолеть энергетический барьер и прореагировать, равна $\varepsilon_0 + \varepsilon$ * [39].

Так как величины $f_{\ddagger}$ и f_a можно принять равными единице, то уравнение (65) может быть записано в форме

$$v = c_a \frac{kT}{h} e^{-E/RT}, \tag{67}$$

где E — наблюдаемая энергия активации на моль. Если в уравнении (67) фактор частоты kT/h положить равным 10^{12} сек$^{-1}$, то оно станет похожим на уравнение, которое получил Топли [40].

Если поверхность почти заполнена, то c_a равняется числу активных центров на 1 *см*^{2} поверхности, которое может быть принято равным 10^{15}. В табл. 42 приведены экспериментальные и вычисленные значения удельных скоростей некоторых реакций нулевого порядка, выраженные через число молекул, реагирующих на 1 *см*^{2} за 1 сек., причем при вычислениях применялись данные Топли.

Таблица 42

Измеренные и вычисленные удельные скорости поверхностных реакций нулевого порядка

Реагирующее вещество	Поверхность	*E, ккал*	Темп., °K	Удельные скорости реакций	
				вычислено	наблюдено
NH_3 [41]	W	38	904	$8{,}0 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{17}$
NH_3 [42]	W	41,5	1316	$3{,}4 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^{19}$
NH_3 [43]	Mo	53,2	1228	$8{,}5 \cdot 10^{18}$	от $5 \cdot 10^{18}$ до $20 \cdot 10^{18}$
HI [44]	Au	25,0	978	$1{,}6 \cdot 10^{17}$	$5{,}2 \cdot 10^{22}$

Как видно из таблицы, совпадение получается удовлетворительное во всех случаях, за исключением разложения иодистого водорода на золоте. Расхождение в этом случае может быть обязано адсорбции водорода поверхностью золота, ибо, как будет показано ниже, адсорбция вызывает увеличение энергии активации и, следовательно, понижает скорость реакции.

* Величина, которая здесь названа „поверхностной энергией активации", иногда называлась „истинной энергией активации", а ε_0 называлась „кажущейся энергией активации". Однако последние термины могут ввести в заблуждение и здесь применяться не будут.

Бимолекулярные реакции. Для осуществления поверхностной реакции между двумя молекулами, повидимому, необходима адсорбция молекул на двух соседних активных центрах. Таким образом, можно считать, что реакция происходит между двумя молекулами реагирующих веществ A и B и двойным активным центром S_2 поверхности катализатора и может быть записана в следующем виде:

$$A + B + S_2 \rightleftarrows (A - B - S_2)^{\ddagger} \longrightarrow \text{продукты реакции.}$$

Определим число двойных активных центров как функцию от числа единичных центров (c_s), приходящихся на 1 $см^2$ поверхности. Если обозначить через θ степень заполнения поверхности реагирующим веществом A, а через θ' — то же для вещества B, то число свободных активных центров, смежных с данным центром, будет равно $s(1-\theta-\theta')$, где s, как и выше, означает общее число активных центров, смежных с данным центром. Число двойных центров на 1 $см^2$ таким образом равно $\frac{1}{2}c_s s(1-\theta-\theta')$, где множитель $^1/_2$ появился вследствие того, что в противном случае каждый двойной центр учитывался бы дважды. Степени заполнения θ и θ' можно выразить через концентрации адсорбированных молекул или атомов A (c_a) и B ($c_{a'}$) реагирующих веществ следующим образом:

$$\theta = \frac{c_a}{c_a + c_{a'} + c_s} \qquad (68)$$

и

$$\theta' = \frac{c_{a'}}{c_a + c_{a'} + c_s}. \qquad (69)$$

Следовательно,

$$\text{концентрация двойных центров} = \frac{\frac{1}{2}sc_s^2}{L}, \qquad (70)$$

где $L = c_a + c_{a'} + c_s$ означает общее число центров на 1 $см^2$ свободной поверхности.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций скорость бимолекулярной реакции равна

$$v = \frac{1}{2}s\frac{c_g c_{g'} c_s^2}{L} \cdot \frac{kT}{h}\frac{f_{\ddagger}}{F_g F_{g'} f_s} e^{-\varepsilon_0/kT}, \qquad (71)$$

где c_g и $c_{g'}$ означают концентрации реагирующих веществ A и B в газовой фазе, F_g и $F_{g'}$ — их суммы состояний на единицу объема, а $f_{\ddagger}$ и f_s — суммы состояний активированного комплекса и активных центров.

Так как $L = c_a + c_{a'} + c_s$, то скорость реакции согласно уравнению (71) зависит от величин c_a и $c_{a'}$, которые можно исключить при помощи уравнения изотермы адсорбции (65). Тогда в уравнение для

скорости реакции будут входить только величины c_g, $c_{g'}$ и c_s. В связи с этим удобно рассмотреть несколько частных случаев.

1. *Поверхность с малым заполнением.* Если заполнение поверхности мало, т. е. если $c_a + c_{a'}$ мало по сравнению с c_s, то L практически равняется c_s, и тогда уравнение (71) принимает вид

$$v = \frac{1}{2}sc_g c_{g'} c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_{\ddagger}}{F_g F_{g'} f_s} e^{-\varepsilon_0/kT}. \qquad (72)$$

Это уравнение соответствует наиболее простому типу реакций второго порядка, когда скорость гетерогенной реакции пропорциональна концентрации каждого из реагирующих веществ. Если c_s известно, как, например, для гладкой поверхности при малом заполнении, то по уравнению (72) можно вычислить скорость реакции.

Скорость реакции между окисью азота и кислородом на поверхности стекла была измерена при 85°К и может быть представлена в следующем виде:

$$v = 9{,}4 \cdot 10^{-27} c_{NO} c_{O_2} e^{-\varepsilon_0/kT} \text{ молекул} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1},$$

причем концентрации газообразных реагирующих веществ выражены через число молекул в 1 $см^3$ [45]. В этом уравнении ε_0 означает энергию активации при 0°К. Для большего удобства сравнения опытных результатов с вычисленными по уравнению (72) экспериментальное значение энергии активации при 85°К было соответствующим образом исправлено (ср. стр. 196). Прямая пропорциональность между скоростью и произведением концентраций реагирующих веществ указывает на то, что активированный комплекс состоит из молекул NO и O_2, адсорбированных на смежных активных центрах поверхности, и поэтому к данной реакции действительно можно применить уравнение (72).

Отношение сумм состояний для адсорбированного неподвижного активированного комплекса и для адсорбционных центров, т. е. $f_{\ddagger}/f_s$ можно принять равным единице. Суммы состояний F_{NO} и F_{O_2} вычисляются обычным путем, как для двухатомных молекул, причем можно принять, что колебательная составляющая при температуре опыта очень мало отличается от единицы. При вычислении этих сумм состояний следует принять во внимание, что у молекул окиси азота и кислорода основные состояния мультиплетные (ср. стр. 181). Однако значение электронной мультиплетности активированного комплекса неизвестно, и поэтому мы будем предполагать, что эти величины в уравнении для скорости друг с другом сокращаются. Допускаемая при этом ошибка едва ли может изменить результат больше, чем в 2—3 раза. Так как экспериментальные данные подтверждают предположение о малом заполнении поверхности, то число активных центров c_s можно принять равным около 10^{15} $см^{-2}$. Если каждый центр имеет четыре смежных, т. е. $s = 4$, и если каждая молекула занимает два активных центра,

то из уравнения (72) находим

$$v = 14{,}8 \cdot 10^{-27}\, c_{NO}\, c_{O_2}\, e^{-\varepsilon_0/kT}\ \text{молекул} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1},$$

что вполне совпадает с экспериментальным результатом.

2. *Одно из реагирующих веществ адсорбируется сильнее другого.* Если реагирующее вещество А адсорбировано сильнее, чем В, то величиной $c_{a'}$ можно пренебречь по сравнению с c_a, и L можно положить равным $c_a + c_s$. Тогда уравнение (71) принимает вид

$$v = \frac{1}{2}\, s\, \frac{c_g\, c_{g'}\, c_s^2}{c_a + c_s} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g\, F_{g'}\, f_s}\, e^{-\varepsilon_0/kT}. \qquad (73)$$

Если уравнение изотермы адсорбции написать в сокращенной форме, как на стр. 354 [уравнение (55)],

$$\frac{c_a}{c_s} = A c_g,$$

где

$$A = \frac{f_a}{F_g f_s}\, e^{\varepsilon/kT},$$

и при помощи этого соотношения исключить c_a из уравнения (73), то получим

$$v = \frac{1}{2}\, s\, \frac{c_g c_{g'} c_s}{1 + A c_g} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g F_{g'} f_s}\, e^{-\varepsilon_0/kT}. \qquad (74)$$

Так как L приближенно равно $c_a + c_s$, то

$$c_s = \frac{L}{1 + A c_g},$$

[ср. уравнение (56)]. Подставляя это выражение в уравнение (74), найдем

$$v = \frac{1}{2}\, s\, \frac{L c_g\, c_{g'}}{(1 + A c_g)^2} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g F_{g'} f_s}\, e^{-\varepsilon_0/kT}. \qquad (75)$$

Это уравнение можно переписать в другой, более привычной форме

$$v = \frac{k' p_A\, p_B}{(1 + B p_A)^2}, \qquad (76)$$

где k' и B при неизменной температуре остаются постоянными.

Интересно отметить, что если величина $c_{g'}$ или p_B остается постоянной, в то время как c_a или p_A увеличивается, то скорость реакции должна проходить через максимум. Подобного рода явление было обнаружено в случае реакции между водородом и углекислотой на платине [46].

3. *Одно из реагирующих веществ адсорбировано очень сильно.* Если реагирующее вещество А адсорбируется настолько сильно, что заполняет почти всю поверхность, то величина c_a/c_s, равная $A c_g$, будет

много больше единицы. Тогда в уравнении (75) можно пренебречь единицей по сравнению с величиной $A c_g$ и, следовательно,

$$v = \frac{1}{2}\, s\, \frac{L}{A^2} \cdot \frac{c_{g'}}{c_g} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g F_{g'} f_s}\, e^{\varepsilon_0/kT}. \qquad (77)$$

Подставляя сюда значение $A = (f_a/F_g f_s)\, e^{\varepsilon/kT}$, получим

$$v = \frac{1}{2}\, sL\, \frac{c_{g'}}{c_g} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_g f_\ddagger f_s}{F_{g'} f_a}\, e^{-\varepsilon'_0/kT}, \qquad (78)$$

где $\varepsilon'_0 = \varepsilon_0 + 2\varepsilon$. Таким образом, экспериментальное значение энергии активации превосходит ее значение при малом заполнении поверхности на величину 2ε. Это обусловлено тем обстоятельством, что для образования активированного комплекса необходима десорбция двух молекул А. Уравнение (78) эквивалентно формуле, полученной по методу Лэнгмюра:

$$v = \frac{k' p_B}{p_A},$$

где p_A и p_B — парциальные давления реагирующих веществ А и В, соответственно пропорциональные c_g и $c_{g'}$. Имеется несколько примеров реакций, кинетика которых описывается уравнением подобного типа [47].

Уравнение (78) можно применить для качественного описания реакции между окисью углерода и кислородом на платине. При 572° К наблюдаемая скорость [48] равна

$$v_{набл.} = 7{,}10 \cdot 10^{14}\, \frac{c_{O_2}}{c_{CO}}\ \text{молекул}\ см^{-2} \cdot сек.^{-1}.$$

В данной области температур энергия активации составляет 33,3 *ккал*. При помощи этого значения из уравнения (78) получаем

$$v_{выч.} = 4{,}33 \cdot 10^{15}\, \frac{c_{O_2}}{c_{CO}}\ \text{молекул} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1},$$

что находится в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Реакция между водородом и кислородом на платине имеет такой же характер, однако для теоретического расчета скорости нехватает достаточно точных данных.

Бимолекулярная реакция в случае одного реагирующего вещества. Если обе реагирующие молекулы одинаковы, то легко видеть, что общее уравнение (71) упрощается и принимает вид:

$$v = \frac{1}{2}\, s\, \frac{c_g^2\, c_s^2}{L} \cdot \frac{kT}{h}\, \frac{f_\ddagger}{F_g^2 f_s}\, e^{-\varepsilon_0/kT}, \qquad (79)$$

где $L = c_s + c_a$. Если заполнение поверхности мало, то $L \approx c_s$, и урав-

нение (79) можно записать в форме

$$v=\frac{1}{2}sc_g^2c_s\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{F_g^2f_s}e^{-\varepsilon_0/kT}, \tag{80}$$

т. е. реакция получается второго порядка. В другом предельном случае, когда поверхность почти заполнена, L приближенно равняется c_a, и, следовательно, $L=Ac_gc_s$. На основании этого равенства уравнение (79) принимает вид:

$$v=\frac{1}{2}s\frac{L}{A^2}\cdot\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{F_g^2f_s}e^{-\varepsilon_0/kT}. \tag{81}$$

Очевидно, в этом случае мы имеем реакцию нулевого порядка, так как ее скорость не зависит от концентрации или давления реагирующего газа. Если, наоборот, вместо L подставить c_a, то

$$v=\frac{1}{2}s\frac{c_a}{A^2}\cdot\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{F_g^2f_s}e^{-\varepsilon_0/kT}. \tag{82}$$

В этом уравнении, аналогично уравнению (66), за начальное состояние принимается адсорбированное состояние молекул. Если сюда подставить вышеприведенное значение для A, то получится выражение

$$v=\frac{1}{2}sc_a\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger f_s}{f_a^2}e^{-(\varepsilon_0+2\varepsilon)/kT}, \tag{83}$$

которое интересно сравнить с уравнением (66) для мономолекулярных реакций. В настоящем случае c_a является постоянной величиной, так как поверхность почти заполнена, и скорость реакции не зависит от давления реагирующего вещества, как и было указано выше. Из уравнения (83) видно, что поверхностная энергия активации равна $\varepsilon_0+2\varepsilon$. К тому же заключению можно притти на основании рис. 100, если иметь в виду, что в реакции участвуют две адсорбированные молекулы.

Тормозящее действие яда. 1. *Мономолекулярные реакции.* Если продукт реакции или другое вещество, например яд, сильно адсорбируется катализатором, то реакция замедляется. В случае мономолекулярной реакции, происходящей на единичных центрах, проблема аналогична задаче об адсорбции на заполненной поверхности, рассмотренной на стр. 354. Уравнение для скорости подобной реакции совпадает с уравнением (57), если в последнем под $f_\ddagger$ подразумевать сумму состояний для активированного комплекса, а под ε_1 — теплоту активации реакции. Тогда скорость реакции можно выразить в следующем виде:

$$v=\frac{k'p_A}{1+Bp_P}, \tag{84}$$

где p_P — парциальное давление отравляющего вещества.

Если яд адсорбируется очень сильно и практически заполняет всю поверхность, то уравнение (84) принимает вид:

$$v=k'\frac{p_A}{p_P}. \tag{85}$$

В этом случае можно применить уравнение, аналогичное (58), в котором экспоненциальный множитель равен $e^{-(\varepsilon_0+\varepsilon_p)/kT}$, где ε_0 — теплота активации реакции на свободной поверхности, а ε_p — теплота адсорбции продукта реакции или яда. Отсюда следует, что экспериментальная энергия активации ($\varepsilon_{опытн.}$), т. е. энергия активации, которая необходима для того, чтобы реагировало вещество, находящееся в газовой фазе, равняется $\varepsilon_0+\varepsilon_p$.

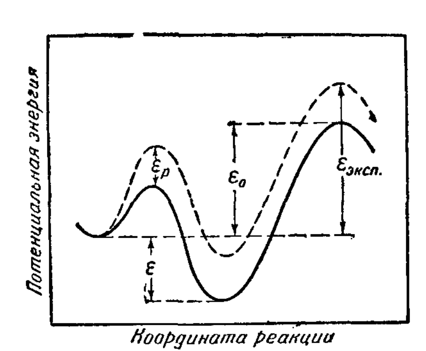


Рис. 101. Кривые потенциальной энергии для реакции на свободной и на отравленной поверхностях.

Применяя уравнения изотерм адсорбции (55) и (55а) и принимая во внимание, что поверхность почти заполнена ядом и что вследствие этого в уравнении (58) можно положить $L=c_{ap}$, для скорости реакции получим

$$v=c_a\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{f_a}e^{-(\varepsilon_0+\varepsilon)/kT}, \tag{86}$$

где ε — теплота адсорбции реагирующего вещества. В этом уравнении за начальное состояние снова принято адсорбированное состояние молекул реагирующего вещества, причем поверхностная энергия активации равна $\varepsilon_0+\varepsilon=\varepsilon_{опытн.}+\varepsilon-\varepsilon_p$.

На рис. 101 пунктирная кривая изображает потенциальную энергию реакции на отравленной поверхности. Для сравнения приведена кривая для той же реакции на свободной поверхности (сплошная кривая). Как и на рис. 99, вначале первая кривая поднимается вверх, однако этот подъем выше, чем у второй кривой, что объясняется необходимостью десорбции яда прежде, чем произойдет адсорбция реагирующего вещества или активированного комплекса.

Рис. 101 иллюстрирует также приведенное выше соотношение между значениями поверхностной энергии активации и экспериментальной энергии активации для отравленной поверхности.

Если все время удалять вещество, сильно адсорбированное на активных центрах, то экспериментальная энергия активации будет уменьшаться. Это заключение находится в согласии с результатами, полученными при разложении спиртов на боксите как в присутствии, так и в отсутствии воды. Вода в данном случае представляет собой про-

дукт реакции, сильно адсорбируемый катализатором. Если воду все время удалять, то энергия активации уменьшится на 13—16 *ккал*. Это значение близко к значению теплоты адсорбции (или десорбции) водяного пара. Аналогичные результаты были получены также и в других случаях.

В уравнении (62) величина c_s представляет собой концентрацию активных центров независимо от того, может ли каждый из них удерживать один или два атома или молекулы. Будем теперь под c_s подразумевать концентрацию активных центров, удерживающих по одному атому (молекуле); тогда концентрация двойных активных центров будет выражаться по уравнению (70). Подставляя это выражение в уравнение (62), для скорости мономолекулярной реакции на двойных центрах получим

$$v=\frac{1}{2}s\frac{c_g c_s^2}{L}\cdot\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{F_g f_s}e^{-\varepsilon_0/kT}. \tag{87}$$

Если поверхность почти заполнена продуктами реакции или другим веществом, отравляющим катализатор, то L можно заменить на поверхностную концентрацию c_{ap} яда, который может быть адсорбирован либо в виде молекул, либо в виде атомов. Так как практический интерес представляет лишь последний случай, ниже мы остановимся только на нем.

Согласно уравнению (33), имеем

$$\frac{c_{ap}}{c_s}=c_{gp}^{1/2}\frac{f_{ap}}{f_s F_{gp}^{1/2}}e^{\varepsilon_p/kT}. \tag{88}$$

Следовательно, уравнение (87) можно написать в виде

$$v=\frac{1}{2}sL\frac{c_g}{c_{gp}}\cdot\frac{kT}{h}\cdot\frac{F_{gp}f_\ddagger f_s}{F_g f_{ap}^2}e^{-(\varepsilon_0+2\varepsilon_p)/kT}= \tag{89}$$

$$=k'\frac{p_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{P}}}, \tag{90}$$

где c_g и c_{gp} означают концентрации соответственно реагирующего вещества и яда в газовой фазе, а p_{A} и p_{P} — их парциальные давления. Отсюда видно, что экспериментальная теплота активации равна $\varepsilon_0+2\varepsilon_p$. Член $2\varepsilon_p$ обусловлен тем, что для освобождения одного двойного активного центра, необходимого для адсорбции реагирующего вещества, с двух соседних атомов поверхности должны десорбироваться молекулы яда.

Скорость разложения аммиака при низких давлениях на поверхности платины пропорциональна давлению реагирующего вещества и обратно пропорциональна давлению водорода, играющего роль яда. Этим условиям удовлетворяют уравнения (85) и (90); однако, повидимому, последнее больше соответствует действительности в виду того,

что водород при высоких температурах адсорбируется на платине в виде атомов. Поэтому скорость реакции следует вычислять по уравнению (89).

Согласно экспериментальным данным Шваба и Шмидта [49], при 1423°K наблюденная скорость реакции равна

$$v_{\text{набл.}}=2{,}60\cdot10^{22}\frac{c_{\mathrm{NH_3}}}{c_{\mathrm{H_2}}}\text{ молекул}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1},$$

причем энергия активации составляет 44,3 *ккал**. Принимая, что это значение равняется $\varepsilon_0+2\varepsilon_p$ и считая, что $f_\ddagger$, f_s и f_{ap}, как обычно, равны единице, для скорости реакции на гладкой поверхности ($L=10^{15}$ *см*$^{-2}$, $s=4$) при 1423°K, согласно уравнению (89), находим значение

$$v_{\text{выч.}}=0{,}92\cdot10^{22}\frac{c_{\mathrm{NH_3}}}{c_{\mathrm{H_2}}}\text{ молекул}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}.$$

Разумеется, такое же хорошее согласие с опытом получается и при других температурах, так как при расчете применялась экспериментальная энергия активации.

2. *Бимолекулярные реакции.* Если реакция происходит между двумя молекулами одного реагирующего вещества, то уравнение (79) попрежнему применимо, но под L теперь следует подразумевать сумму $c_s+c_a+c_{ap}$. Если яд адсорбирован очень сильно, то величиной c_a можно пренебречь по сравнению с c_{ap}, и тогда $L=c_s+c_{ap}$. Подставляя эту величину в уравнение (79), получим

$$v=\frac{1}{2}s\frac{c_g^2c_s^2}{c_s+c_{ap}}\cdot\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{F_g^2 f_s}e^{-\varepsilon_0/kT}. \tag{91}$$

Если величину c_{ap} заменить на $A_pc_sc_{gp}$, то это уравнение примет вид

$$v=\frac{1}{2}s\frac{c_g^2c_s}{1+A_pc_{gp}}\cdot\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{F_g^2 f_s}e^{-\varepsilon_0/kT}. \tag{92}$$

Принимая во внимание, что, согласно уравнению (56), $c_s=L/(1+A_pc_{gp})$, найдем

$$v=\frac{1}{2}s\frac{Lc_g^2}{(1+A_pc_{gp})^2}\cdot\frac{kT}{h}\cdot\frac{f_\ddagger}{F_g^2 f_s}e^{-\varepsilon_0/kT} \tag{93}$$

* Значение энергии активации 140 *ккал*, приведенное Гиншельвудом и Бэрком [C. N. Hinshelwood, R. E. Burk, J. Chem. Soc., **127**, 1114 (1925)], повидимому, относится к более высоким давлениям, при которых кинетика реакции становится более сложной, как это было установлено Швабом и Шмидтом [49]. Высокий температурный коэфициент при этих условиях может быть обусловлен цепным механизмом реакции (см. Шваб, Катализ, Л., 1934, стр. 190).

или

$$v = k' \frac{p_A^2}{(1 + Bp_P)^2}, \tag{94}$$

где p_A и p_P — соответственно давления реагирующего вещества и яда, причем предполагается, что последний адсорбируется сильнее первого.

Если образующиеся вещества адсорбируются очень сильно, то величиной c_s можно пренебречь по сравнению с c_{ap}, и тогда $L = c_{ap}$. При этом находим, что

$$v = \frac{1}{2} s \frac{L}{A_p^2} \cdot \frac{c_g^2}{c_{gp}^2} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g^2 f_s} e^{-\varepsilon_0/kT}, \tag{95}$$

где

$$A_p = \frac{f_{ap}}{F_{gp} f_s} e^{\varepsilon_p/kT}.$$

Тот же результат, конечно, получается из уравнения (93), так как в нем можно пренебречь единицей по сравнению с $A_p c_{gp}$, если учесть, что для сильно адсорбированного вещества A_p велико.

Уравнение (95) можно записать в виде

$$v = k' \frac{p_A^2}{p_P^2},$$

где индекс A относится к реагирующему веществу, а P — к яду. Таким образом, скорость реакции изменяется обратно пропорционально квадрату давления яда, а не первой степени давления, как это часто предполагалось. Однако, если яд состоит из двухатомных молекул, которые адсорбируются в виде атомов, то уравнение для скорости реакции принимает вид

$$v = \frac{1}{2} s \frac{L}{A_p^2} \cdot \frac{c_g^2}{c_{gp}} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g^2 f_s} e^{-\varepsilon_0/kT}, \tag{96}$$

где

$$A_p = \frac{f_{ap}}{F_{gp}^{1/2} f_s} e^{\varepsilon_p/kT}.$$

В этом случае скорость реакции обратно пропорциональна первой степени давления яда.

В величину A_p^{-2}, стоящую в уравнениях (95) и (96), входит множитель $e^{-2\varepsilon_p}$ и, следовательно, теплота активации в каждом случае равна $\varepsilon_0 + 2\varepsilon_p$, где ε_p — теплота адсорбции молекулы яда или атома яда.

Кинетика того типа, которому соответствует уравнение (96), характерна для разложения окиси азота на поверхности платины и на поверхности платино-родиевого сплава в присутствии кислорода, играющего роль яда [50]. При температуре 1483°К на свободной поверхности платины скорость равна

$$v_{\text{набл.}} = 2{,}2 \cdot 10^{-4} \frac{c_{NO}^2}{c_{O_2}} \text{ молекул} \cdot см^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Так как кислород на платине адсорбируется в виде атомов, то к этому случаю применимо уравнение (96). В предположении, что $f_\ddagger$, f_s и f_{ap} равны единице и что значение энергии активации составляет 14 *ккал* [51], вычисления дают

$$v_{\text{выч.}} = 2{,}9 \cdot 10^{-4} \frac{c_{NO}^2}{c_{O_2}} \text{ молекул} \cdot см^{-2} \cdot \text{сек}^{-1},$$

что находится в превосходном согласии с опытом.

Уравнения, аналогичные (93) и (94), можно получить для случая двух разных реагирующих молекул. Отличие будет заключаться только в том, что вместо c_g^2 в уравнения (93) и (94) надо подставить $c_g c_{g'}$, где c_g и $c_{g'}$ — концентрации реагирующих газов, а вместо F_g^2 подставляют произведение $F_g F_{g'}$. Однако неизвестно ни одного примера, к которому можно было бы применить полученные таким образом уравнения. Наиболее подходящей является реакция между сернистым ангидридом и кислородом на платине. Образующееся вещество — серный ангидрид — несомненно, тормозит реакцию, но скорость реакции не является обратно пропорциональной квадрату давления. Эта реакция, вероятно, значительно сложнее, чем предполагалось при выводе приведенных выше уравнений.

Диссоциация водорода на вольфраме. Если вольфрамовую нить нагревать в атмосфере водорода, то на поверхности вольфрама происходит диссоциация водорода на атомы, которые испаряются с этой поверхности и адсорбируются на стеклянных стенках реакционного сосуда [52]. При температурах от 1148 до 1420°К и давлениях от $3 \cdot 10^{-3}$ до $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ *мм* ртутного столба скорость образования атомного водорода была найдена пропорциональной квадратному корню из давления [53]. Это свидетельствует о том, что активированный комплекс реакции состоит из атомов, но не из молекул водорода (ср. стр. 348). Следовательно, скорость реакции должна быть равна

$$v = c_{H_2}^{1/2} c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_{H_2}^{1/2} f_s} e^{-\varepsilon_0/kT}. \tag{97}$$

Суммы состояний активированного комплекса и реакционных центров поверхности можно принять равными единице. Если даже активированный комплекс состоит из свободного атома водорода, движения последнего будут ограничены наличием соседей, и, следовательно, он не будет иметь никаких степеней свободы. Колебательная сумма

состояний молекулярного водорода практически также равняется единице.

Таким образом, уравнение (97) можно записать в следующей форме:

$$v = c_{H_2}^{1/2} c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{1}{\left[\frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}\right]^{1/2}} e^{-E_0/RT}. \qquad (98)$$

Механизм образования атомного водорода на поверхности вольфрама, повидимому, начинается с адсорбции молекулы, после чего один из атомов переходит на другой активный центр и несколько отделяется от поверхности (это состояние соответствует активированному) и, наконец, переходит в газовую фазу. Так как начальным состоянием при этой реакции является $\frac{1}{2}H_2$, а конечным — Н, то тепловой эффект этого эндотермического процесса равен половине теплоты диссоциации молекулы водорода, т. е. 51,5 *ккал* при 0°К. Поэтому энергия активации рассматриваемой реакции по меньшей мере равняется этой величине. Предполагая E_0 равным 51,5 *ккал*, по уравнению (98) можно вычислить скорость реакции при различных температурах. Если считать поверхность почти свободной, то величину c_s можно принять равной 10^{15} *см*$^{-2}$. В табл. 43 приведены значения вычисленной и измеренной скорости реакции, выраженные в единицах — число атомов·*см*^{2}·сек$^{-1}$, причем давление выражено в миллиметрах.

Таблица 43

Диссоциация водорода на поверхности вольфрама

Темп., °К	Скорость диссоциации	
	вычислено	наблюдено
1148	$3{,}3\cdot10^{15}\sqrt{p}$	$6{,}6\cdot10^{15}\sqrt{p}$
1243	$1{,}8\cdot10^{16}$	$3{,}0\cdot10^{16}$
1378	$8{,}0\cdot10^{16}$	$1{,}1\cdot10^{17}$
1420	$2{,}4\cdot10^{17}$	$2{,}9\cdot10^{17}$

Как можно заметить, для этой реакции простое предположение, что активированный комплекс состоит из атомов, позволяет вычислить абсолютную скорость диссоциации водорода на поверхности вольфрама с точностью, которая, вероятно, равняется точности измерений.

Согласно наблюдениям Босуорта [54], сделанным при тех же условиях, при которых были получены данные табл. 43, поверхность вольфрама почти полностью покрыта водородом. Так как образование атомного водорода не является реакцией нулевого порядка, представляется вполне вероятным, что даже при значительной степени заполнения поверхности активные центры, на которых происходит реакция, могут оказаться почти свободными. Поэтому если эти измерения степени заполнения поверхности верны, то активные центры должны составить лишь некоторую долю общего числа поверхностных атомов вольфрама. Ввиду совпадения наблюденных значений скорости с вычисленными в предположении свободной поверхности (табл. 43), следует признать, что эта доля должна быть сравнительно велика.

Сравнение гомогенных и гетерогенных реакций [55]. Скорость гетерогенной реакции второго порядка, отнесенную к одному квадратному сантиметру поверхности, можно выразить в следующей форме [ср. уравнение (72)]:

$$v_{гет.} = c_A c_B c_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{1}{F_A F_B} e^{-E_{гет.}/RT}, \qquad (99)$$

где индексы А и В означают реагирующие вещества. Суммы состояний активированного комплекса и реакционных центров в этом уравнении приняты за единицу.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций для соответствующей реакции, протекающей целиком в газовой фазе, уравнение для скорости реакции имеет вид

$$v_{гом.} = c_A c_B \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_\ddagger}{F_A F_B} e^{-E_{гом.}/RT}. \qquad (100)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{v_{гет.}}{v_{гом.}} = \frac{c_s}{F_\ddagger} e^{\Delta E/RT}, \qquad (101)$$

где величина $\Delta E = E_{гом.} - E_{гет.}$ показывает, насколько энергия активации гомогенной реакции больше, чем гетерогенной. Для 1 *см*^{2} гладкой поверхности c_s приближенно равняется 10^{15}, в то время как сумма состояний $F_\ddagger$ для активированного комплекса гомогенной газовой реакции равна по меньшей мере 10^{24} (для водорода) и часто имеет величину порядка 10^{30} (на 1 *см*^{3}). Принимая для $F_\ddagger$ среднее значение 10^{27}, получим

$$\frac{v_{гет.}}{v_{гом.}} \approx 10^{-12} e^{\Delta E/RT}, \qquad (102)$$

причем скорость гетерогенной реакции относится к 1 *см*^{2} поверхности, а гомогенной — к 1 *см*^{3} газообразных реагирующих веществ. Очевидно, для того, чтобы гетерогенная реакция имела скорость, одинаковую с гомогенной реакцией между теми же веществами при том же давлении, необходимо одно из двух: либо площадь катализатора должна быть большой — порядка 10^{12} *см*^{2}, либо энергия активации гетерогенной реакции должна быть значительно меньше, чем для гомогенной. Например, при температуре 500°К скорость гетерогенной реакции, отнесенная к 1 *см*^{2} поверхности, будет равняться скорости гомогенной газовой реакции, отнесенной к 1 *см*^{3}, только в том случае, если энергия активации для первой приблизительно на 27,6 *ккал* меньше, чем

для второй. При более низких температурах эта разность должна быть меньше, например 16,5 *ккал* при 300°K.

Принимая во внимание это условие, на первый взгляд может показаться удивительным, что каталитические гетерогенные реакции часто протекают значительно быстрее, чем реакции, проходящие целиком в газовой фазе.

Это обстоятельство объясняется обеими причинами, названными выше: во-первых, поверхность катализаторов действительно очень велика, и поэтому реакция не ограничивается одним квадратным сантиметром, как было предположено выше, а, во-вторых, энергия активации для гетерогенной реакции, вообще говоря, меньше, чем для той же реакции, протекающей в газовой фазе. Это можно проиллюстрировать данными для энергий активации ряда реакций, изученных как в газовой фазе, так и на поверхности (табл. 44).

Таблица 44

Энергии активации гомогенных и гетерогенных реакций разложения

Вещество	Поверхность	$E_{гет.}$, *ккал*	$E_{гом.}$, *ккал*
HI	Au [56]	25,0	44,0
	Pt [57]	14,0	
N_2O	Au [58]	[illegible]	58,5
	Pt [59]	32,5	
	W [60]	39,0	> 80
NH_3	Os [61]	47,0	
	Mo [62]	от 32 до 42	
CH_4	Pt [63]	от 55 до 60	> 80

Представляет интерес выяснить условия, при которых энергия активации гетерогенной реакции будет ниже, чем для той же реакции, протекающей целиком в газовой фазе. Проще всего это сделать при помощи построения кривой потенциальной энергии. На рис. 102 сплошная кривая передает потенциальную энергию как функцию координаты реакции для гомогенной реакции, а пунктирная кривая — энергию для гетерогенной реакции. Как видно из рисунка, разница между $E_{гом.}$ и $E_{гет.}$ равна разности потенциальных энергий активированного состояния в газовой фазе и на поверхности и, следовательно, равна теплоте адсорбции активированного комплекса. Если реагирующие вещества адсорбированы активированно, то весьма вероятно, что активированный комплекс поверхностной реакции будет в действительности состоять из атомов или свободных радикалов, которые имеют высокую теплоту адсорбции. При этих условиях $E_{гет.}$ неизбежно будет значительно ниже, чем $E_{гом.}$ В этом духе были объяснены низкие энергии активации для гетерогенной реакции между водородом и

кислородом и гетерогенного разложения иодистого водорода и метана по сравнению с энергиями активаций тех же реакций в газовой фазе [64]*.

Как было показано выше, если все активные центры поверхности покрыты одним из продуктов реакции или другим сильно адсорбированным веществом, которое, таким образом, играет роль яда, то теплота активации возрастает на величину, равную теплоте адсорбции яда. Однако при этом возрастание энергии активации до некоторой

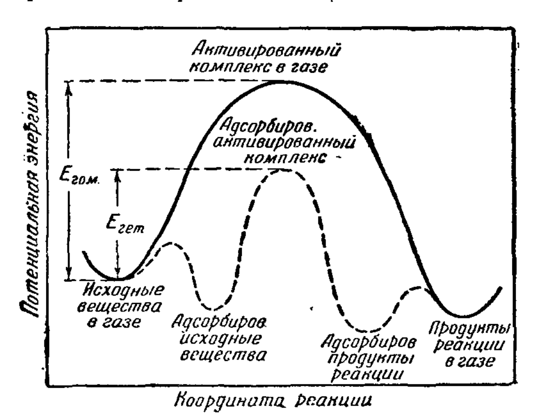


Рис. 102. Кривые потенциальной энергии для реакции, протекающей в газовой фазе (сплошная кривая) и на поверхности (пунктирная кривая).

степени компенсируется возрастанием энтропии, обусловленным десорбцией яда. Аналогичная компенсация наблюдается при адсорбции на отравленной поверхности, о чем было сказано на стр. 356. Как и в том случае, свободная энергия активации реакции для такой поверхности больше, чем для неотравленной поверхности, на величину, равную стандартной свободной энергии десорбции яда. Следует отметить, что для всех реакций, протекающих в присутствии яда, концентрация (или давление) яда в газовой фазе входит в знаменатель уравнения скорости реакции, и поэтому чем больше давление отравляющего газа, тем меньше скорость реакции.

НЕОДНОРОДНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Активные центры. До сих пор все адсорбционные активные центры поверхности предполагались одинаковыми. Более или менее постепенное уменьшение теплоты адсорбции, происходящее по мере заполнения

* Приведенная здесь трактовка каталитического действия поверхности, разумеется, не является общей. Например, здесь не приняты во внимание возможная многостадийность реакции (см. *прим. ред.* на стр. 357) и возможное изменение фактора частоты. *(Прим. ред.)*

поверхности, приписывалось при этом увеличению отталкивания между адсорбированными молекулами (см. стр. 352). Однако изменение теплоты адсорбции возможно объяснить также и другим путем, приняв во внимание вероятную неоднородность поверхности.

Уже давно высказывалось мнение [65], что поверхность состоит из участков с различной степенью ненасыщенности. Очевидно, наиболее ненасыщенными являются изолированные атомы на острых выступах поверхности, а также атомы, расположенные вдоль ребер кристалла, и естественно, что адсорбция будет происходить преимущественно на этих местах. Так как при адсорбции на наиболее изолированных центрах должна выделяться наибольшая теплота, то по мере заполнения поверхности теплота адсорбции должна уменьшаться, совершенно независимо от влияния взаимодействия между адсорбированными молекулами.

Помимо этих адсорбционных явлений, известны другие многочисленные факты, свидетельствующие о неоднократности многих катализирующих поверхностей и о существовании активных центров, на которых реакции преимущественно и протекают. В частности, следует упомянуть о явлениях, сопровождающих взаимодействие водорода и углекислоты на поверхности платины вблизи 1000°C. При этой температуре водород сильно адсорбирован, в то время как углекислота адсорбирована сравнительно мало. Однако при относительно высоких давлениях углекислоты скорость реакции пропорциональна давлению водорода и обратно пропорциональна давлению углекислоты [66]. Очевидно, кинетика реакции определяется преимущественной адсорбцией углекислоты, хотя в целом количество адсорбированного водорода больше, чем углекислоты. Отсюда следует, что химическая реакция происходит только на некоторых центрах, на которых углекислота адсорбируется сильнее водорода. Известно также, что поверхность платины, отравленная углекислотой и неактивная по отношению к реакции между углекислотой и водородом, сохраняет свою обычную каталитическую активность по отношению к реакции разложения закиси азота.

Квантово-механическая трактовка [67]. Вопрос о неоднородности поверхности был также рассмотрен с теоретической точки зрения. По методу, описанному в гл. II и III, была вычислена потенциальная энергия системы, состоящей из расположенных в определенном порядке атомов натрия, число которых варьировалось от трех до восьми. При расчетах энергия этой системы принималась равной энергии соответствующего числа s-электронов, причем предполагалось, что кулоновская энергия составляет 28,3% от общей энергии связи. Результаты показали, что процесс постепенного построения кубической объемно-центрированной ячейки натрия, осуществляемый путем постепенного добавления новых атомов, на некоторых стадиях может быть связан с заметной энергией активации. Вследствие этого рост незавершенной кристаллической решетки может происходить с измеримой скоростью. Далее, было найдено, что потенциальная энергия отдельной ячейки натрия больше, чем энергия этой ячейки внутри металла. Этим легко можно объяснить аномально высокую активность незавершенных кристаллических образований на поверхности кристалла.

Аналогичные вычисления были сделаны также для отдельной ячейки кристалла меди, причем было показано, что энергия активации, необходимая для роста этого кристалла, больше, чем в случае натрия.

Таким образом, кристаллизация мелких агрегатов требует сравнительно высокой температуры, и, следовательно, при образовании кристалла в нормальных условиях можно ожидать появления на поверхности различных неоднородностей. Повышение температуры металла, естественно, приводит к спеканию его поверхности и к понижению активности по отношению к адсорбции и катализу. С повышением температуры скорость роста кристаллов увеличивается, что приводит к уменьшению числа ненасыщенных атомов.

Изменение междуатомных расстояний [68]. Вторым фактором, который обусловливает неоднородность адсорбционных свойств поверхности и, следовательно, приводит к изменению теплоты адсорбции по мере заполнения поверхности, является изменение междуатомных расстояний. Как было показано на стр. 333, энергия активации адсорбции является функцией расстояний между соседними адсорбционными центрами поверхности, и естественно ожидать, что и теплота адсорбции будет зависеть от этих расстояний аналогичным образом. Если поверхность негладкая и пространственные ячейки кристалла искажены, например под влиянием примесей, то, очевидно, междуатомные расстояния на поверхности кристалла могут иметь целый ряд различных значений. При этом адсорбция будет происходить преимущественно на участках с оптимальным расстоянием между активными центрами, и теплота адсорбции будет уменьшаться по мере заполнения наиболее активных участков поверхности.

Скорость реакций на неоднородных поверхностях. Как было сказано на стр. 338, единственное исправление, которое необходимо внести в уравнение (8) при применении его к неоднородным поверхностям, заключается в поправке на энергию активации, так как отношение сумм состояния $f_{\ddagger}/f_s$ приближенно можно принять равным единице. При этом величину $c_s e^{-\varepsilon/kT}$ следует заменить на сумму таких же членов для каждого типа активных центров поверхности. Тогда уравнение (8) примет вид:

$$v = c_g \frac{kT}{h} \cdot \frac{1}{F_g} \sum_i c_{s(i)} e^{-\varepsilon_i/kT}, \qquad (103)$$

где $c_{s(i)}$ — число активных центров i-го типа на 1 $см^2$ поверхности,

ε_i — энергия активации (на молекулу) для этих центров. Суммирование можно заменить интегрированием, тогда

$$v = c_g \frac{kT}{h} \cdot \frac{1}{F_g} \int_{i_1}^{i_2} c_s e^{-\varepsilon_i/kT} di, \qquad (104)$$

причем пределы интегрирования выбраны так, чтобы ε_{i_1} или, сокращенно, ε_1 соответствовало наименьшей энергии активации, т. е. наиболее активным реакционным центрам, а ε_{i_2} или, сокращенно, ε_2 — наибольшей энергии активации, т. е. плоским участкам поверхности.

Соотношение между энергией активации и соответствующим числом центров можно получить тем же способом, который был применен Констеблем [69], а также Кремер и Швабом [70]. Предположим, что для данного активного центра энергия активации данной реакции будет на величину dE меньше, чем энергия активации для центра на совершенно плоском участке поверхности. Согласно Констеблю, увеличение активности вызывается некоторым смещением атома из его нормального положения равновесия. С этой точки зрения распределение активных центров будет соответствовать распределению междуатомных расстояний около среднего значения для неоднородной поверхности и может быть с достаточной точностью представлено функцией Гаусса.

Число активных центров $c_s di$, для которых энергия активации лежит в пределах от E до $E + dE$, меньше, чем на аналогичном участке плоской поверхности и определяется соотношением

$$c_s di = a' e^{-b'E} dE, \qquad (105)$$

где a' и b' — константы. Если ε_2, как было сказано выше, представляет собой энергию активации на плоском участке поверхности, а ε — энергию активации на любом активном центре, то

$$\varepsilon_2 - \varepsilon = E. \qquad (106)$$

Так как величина ε_2 постоянна, то уравнение (105) можно записать в виде

$$c_s di = a e^{b\varepsilon} d\varepsilon, \qquad (107)$$

где a и b — константы. Подставляя это значение в уравнение (104) и изменяя соответствующим образом пределы интегрирования, получим следующее уравнение для скорости реакции:

$$v = c_g \frac{kT}{h} \cdot \frac{a}{F_g} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} e^{\varepsilon\left(b - \frac{1}{kT}\right)} d\varepsilon = \qquad (108)$$

$$= c_g \frac{kT}{h} \cdot \frac{a}{F_g} \cdot \frac{e^{b(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}}{b - \frac{1}{kT}} e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}. \qquad (109)$$

Последнее выражение можно представить в другой, приближенной форме:

$$v = c_g B e^{bE'} e^{-E'/RT}. \qquad (110)$$

Тогда для удельной скорости реакции получим следующее уравнение:

$$k = B e^{bE'} e^{-E'/RT}, \qquad (111)$$

где B — константа, а E' равняется разности значений энергии активации на моль для наиболее и наименее активного центра. Так как уравнение (111) имеет вид $k = Ae^{-E/RT}$, то, очевидно, E' можно рассматривать как эффективную или среднюю энергию активации для всей поверхности.

Поскольку фактор частоты A в уравнении для скорости равняется $Be^{bE'}$, то можно ожидать, что фактор A для неоднородных поверхностей экспоненциально зависит от экспериментальной энергии активации. Соотношение подобного типа было найдено для дегидрогенизации спирта на поверхности окиси меди, а также для дегидрогенизации циклогексанона, декалина и других веществ на различных поверхностях [71].

Как было указано выше (стр. 31), фактор частоты экспоненциально зависит от энтропии активации реакции. Отсюда следует, что в рассматриваемом случае существует простое соотношение между энергией активации и энтропией активации процесса. Это служит еще одной иллюстрацией отмечаемого в другой связи факта (стр. 395), что изменения энтропии и энергии (теплосодержания) часто связаны друг с другом.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ [72]

Энтропия активации при адсорбции. Согласно уравнению (7), удельная скорость адсорбции или, в общем случае, поверхностной реакции для активного центра, удерживающего одну молекулу, равна

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \frac{f_\ddagger}{F_g f_s} = \qquad (112)$$

$$= \frac{kT}{h} K^\ddagger. \qquad (113)$$

Согласно методу, описанному на стр. 200, это соотношение можно записать в форме

$$k = e^{-(\Delta n^\ddagger - 1)} \frac{kT}{h} e^{-E/RT} e^{\Delta S_c^\ddagger / R}, \qquad (114)$$

где $\Delta n^\ddagger$ означает увеличение числа молекул при образовании активированного комплекса, E — экспериментальную энергию активации, равную энергии $E_{гет.}$, о которой шла речь выше, $\Delta S_c^\ddagger$ — стандартную

энтропию образования активированного комплекса, причем в качестве стандартного состояния приняты концентрации 1 моль на 1 *см*^{3} газа и 1 моль реакционных центров или активированных комплексов на 1 *см*^{2} поверхности.

Для реакции, в которой участвует одна молекула реагирующего вещества, или для адсорбции одного газа уравнение (114) можно написать в виде:

$$k = e^2 \frac{kT}{h} e^{-E/RT} e^{\Delta S_c^{\ddagger}/R}. \qquad (115)$$

Так как газообразное реагирующее вещество, помимо вращательных степеней свободы, имеет три поступательных, в то время как активированный комплекс как для адсорбции, так и для реакции, вообще говоря, неподвижен, то при образовании активированного состояния происходит значительное уменьшение энтропии. Величину этого уменьшения можно оценить следующим образом. Если реагирующее вещество состоит из двухатомных молекул, то для реакции, не сопровождающейся диссоциацией, имеем

$$K_c^{\ddagger} = \frac{f_{\ddagger}}{F_g f_s} = \frac{1}{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}} e^{-E_0/RT}, \qquad (116)$$

причем предполагается, что сумма состояний для реакционных центров и для адсорбированных активированных комплексов, а также колебательные составляющие сумм состояний для молекул газа и активированных комплексов взаимно сокращаются. Это предположение будет весьма близко к истине, если активированный комплекс неподвижен, что, повидимому, в общем случае соответствует действительности.

Так как $\Delta F_c^{\ddagger} = -RT \ln K_c^{\ddagger}$, то из уравнения (116) следует

$$\Delta F_c^{\ddagger} = -RT \ln \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} - RT \ln \frac{h^2}{8\pi^2 IkT} + E_0, \qquad (117)$$

откуда

$$\Delta S_c^{\ddagger} = -\left[\frac{\partial(\Delta F_c^{\ddagger})}{\partial T}\right]_p =$$

$$= -R \ln \frac{(2\pi mkTe)^{3/2}}{h^3} - R \ln \frac{8\pi^2 IkTe}{h^2}. \qquad (118)$$

Если адсорбированная молекула содержит больше трех атомов и нелинейна, вследствие чего имеет три момента инерции A, B и C, то вращательное слагаемое энтропии активации, т. е. последний член справа в уравнении (118), будет равно

$$R \ln \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kTe)^{3/2}}{h^3}. \qquad (119)$$

Если адсорбированные молекулы могут свободно двигаться вдоль поверхности, то, вследствие потери только одной поступательной степени свободы вместо трех, соответствующая часть изменения энтропии при образовании активированного комплекса равняется одной трети величины первого члена справа в уравнении (118).

Если поверхностная реакция сопровождается диссоциацией вследствие перехода одного или обоих атомов адсорбированной молекулы с одного активного центра на другой (стр. 346), то константа равновесия между нормальным и активированным состояниями равна

$$K_c^{\ddagger} = \frac{f_{\ddagger}}{F_g^{1/2} f_s}. \qquad (120)$$

В этом случае изменение энтропии в два раза меньше ее изменения при отсутствии диссоциации [уравнения (118) и (119)]. Если, однако, диссоциация происходит одновременно с адсорбцией (ср. стр. 346), то изменение энтропии остается тем же.

В табл. 45 приведены значения энтропий активации, вычисленные по этим уравнениям, причем температура полагалась равной 300° К, момент инерции — 10^{-40} *г·см*^{2}, а m — единице атомного веса.

Таблица 45

Типичные значения энтропии активации, связанные с потерей свободы движения при адсорбции

Характер адсорбированного слоя	Число потерянных при адсорбции степеней свободы	Энтропия активации $\Delta S_c^{\ddagger}$	Энтропия активации *ккал*/градус на моль
Неподвижный	3 поступательных	$-R \ln \frac{(2\pi mkTe)^{3/2}}{h^3}$	—112,8
Неподвижный (нелинейная молекула)	3 вращательных	$-R \ln \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kTe)^{3/2}}{h^3}$	— 10,1
Неподвижный (линейная молекула)	2 вращательных	$-R \ln \frac{8\pi^2 IkTe}{h^2}$	— 6,0
Неподвижный (с диссоциацией)	3 поступательных	$-R \ln \frac{(2\pi mkTe)^{3/4}}{h^{3/2}}$	— 56,4
Подвижный	1 поступательная	$-R \ln \frac{(2\pi mkTe)^{1/2}}{h}$	— 37,6

Согласно приведенным данным, в результате адсорбции частиц указанного типа в виде неподвижного слоя энтропия уменьшается больше, чем на 110 *ккал*/градус на моль. В случае более тяжелых молекул изменение энтропии еще больше. Однако следует помнить, что абсо-

лютное значение приведенных величин в значительной степени обусловлено необычным выбором стандартного состояния, которое удобно применять в данном случае.

Выражая скорость адсорбции или поверхностной реакции в форме уравнения (115) и применяя соответствующие единицы, величину $\Delta S_c^{\ddagger}$ можно определить из экспериментальных значений скорости и энергии активации. Эти значения $\Delta S_c^{\ddagger}$ можно сравнить с вычисленными, аналогично тому, как это сделано для табл. 45 при помощи уравнений (118) и (119), подставляя в них правильные значения масс и моментов инерции. Такое сравнение, однако, едва ли дало бы что-нибудь новое, так как в сущности оно тождественно сделанному выше при обсуждении скоростей адсорбции, десорбции и химической реакции. Однако следует отметить одно интересное обстоятельство. Если принять, что активированный комплекс для адсорбции представляет собой неподвижную молекулу, связанную с поверхностью (см. выше), то разница между активированным и конечным состоянием будет очень небольшой. Поэтому энтропия активации десорбции должна быть очень незначительной или равняться нулю. Это действительно подтверждается немногочисленными имеющимися экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII

1. H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **53**, 578 (1931); Chem. Rev. **9**, 1 (1931).
2. H. S. Taylor, A. T. Williamson, J. Am. Chem. Soc. **53**, 813 (1931).
3. См., например, A. W. Ganger, H. S. Taylor, ibid. **45**, 920 (1923).
4. W. Frankenburger, A. Hadler, Trans. Far. Soc. **28**, 229 (1932).
5. J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. **152**, **A**, 445 (1935).
6. H. S. Taylor и др., J. Am. Chem. Soc. **53**, 813 (1931); **54**, 602 (1932); **56**, 1178, 2259 (1934); Trans. Far. Soc., **30**, 1178 (1934); A. F. Benton, ibid. **28**, 209 (1932); P. H. Emmett, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **56**, 35 (1934); P. H. Emmett, R. W. Harkness, ibid. 57, 1631 (1935); см. также О. Л. Лейпунский, Acta Physicochem. URSS **2**, 737 (1935); ЖФХ **9**, 143 (1937).
7. A. Sherman, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2661 (1932).
8. A. Sherman, C. E. Sun, H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 49 (1934).
9. G. Okamoto, J. Horiuti, K. Hirota, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **29**, 223 (1936).
10. Ср. N. Rosen, S. Ikehara, Phys. Rev. **43**, 5 (1933).
11. O. Beeck, A. Wheller, A. E. Smith, Phys. Rev. **55**, 601 (1939); A. E. Smith, O. Beeck, ibid. **55**, 602 (1939); Proc. Roy. Soc., **177**, **A**, 62 (1940); см. также G. H. Twigg, E. K. Rideal, Trans. Far. Soc. **36**, 533 (1940).
12. Ср. R. W. G. Wyckoff, E. D. Crittenden, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2866 (1925); R. E. Burk, J. Chem. Phys. **30**, 1134 (1926); A. A. Balandin, Z. Physik. Chem. **B**, **2**, 289 (1929); **B**, **3**, 167 (1929); См. также H. S. Taylor „Twelfth Report at the Committee on Catalysis: National Research Council", стр. 47, John Wiley, Sons, Inc, 1940.
13. K. J. Ladler, S. Glasstone, H. Eyring, J. Chem. Phys. **8**, 659 (1940); см. также G. E. Kimball, ibid. **6**, 447 (1938); M. Темкин. Acta Physicochem. URSS. **8**, 141 (1938).
14. Темкин — ссылка 13.

15. Лейпунский — ссылка 6.
16. Emmett, Brunauer — ссылка 6; Emmett, Harkness — ссылка 6.
17. Roberts — ссылка 5.
18. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **40**, 1361 (1918).
19. M. Volmer, Z. physik. Chem. **115**, 253 (1925); см. также G. S. Rushbrooke, C. A. Coulson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **36**, 248 (1940) (термодинамическая трактовка неподвижных слоев).
20. R. H. Fowler, ibid. **31**, 260 (1935); R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, „Statistical Thermodynamics", стр. 426, Cambridge University Press, 1939.
21. I. Langmuir, Trans. Far. Soc. **17**, 641 (1922); I. Langmuir, D. S. Villars, J. Am. Chem. Soc. **51**, 486 (1931).
22. Ср. Fowler — ссылка 20.
23. Ср. J. K. Roberts, „Some Problems in Adsorption", гл. II, Cambridge University Press, 1939.
24. M. Volmer, G. Adhikari, Z. physik. Chem. **119**, 46 (1926); Z. Physik **35**, 170 (1925).
25. R. Peierls, Proc. Cambridge Phil. Soc. **32**, 471 (1936); J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. **161**, **A**, 141 (1937); Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 399, 577 (1938); **36**, 53 (1940). См. также I. Langmuir, J. Chem. Soc. 511 (1940); L. Tonks, J. Chem. Phys. **8**, 477 (1940).
26. J. K. Roberts — ссылка 5.
27. J. S. Wang, Proc. Roy. Soc. **161**, **A**, 127 (1937).
28. I. Langmuir J. Am. Chem. Soc. **38**, 1145 (1916).
29. K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, Z. physik. Chem. **B**, **4**, 113 (1929); K. F. Bonhoeffer, A. Farkas, ibid. **B**, **12**, 231 (1931).
30. A. J. Gould, W. Bleakney, H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **2**, 362 (1934).
31. H. S. Taylor, A. Sherman, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1614 (1931); Trans. Far. Soc. **28**, 247 (1932).
32. H. S. Taylor, J. C. Jungers, J. Am. Chem. Soc. **57**, 660 (1935).
33. P. H. Emmett, S. Brunauer, ibid. **55**, 1738 (1933); **56**, 35 (1934).
34. E. Winter, Z. physik. Chem. **B**, **13**, 401 (1931).
35. I. Langmuir, Trans. Far. Soc. **17**, 621 (1922); C. N. Hinshelwood, „Kinetics of Chemical Change", стр. 145, 1926, стр. 187, 1940, Oxford, University Press; H. S. Taylor, „Treatise of Physical Chemistry", стр. 1074, D. Van Nostrand Company, Inc., 1931.
36. J. H. van't Hoff, D. M. Kooij, Z. physik. Chem. **12**, 155 (1893); ср. Темкин — ссылка 13.
37. C. N. Hinshelwood, R. E. Burk, J. Chem. Soc. **127**, 2896 (1925).
38. C. N. Hinshelwood, C. R. Prichard, Proc. Roy. Soc. **108**, **A**, 211 (1925).
39. Ср. C. N. Hinshelwood, B. Topley, J. Chem. Soc. **123**, 1014 (1923); Hinshelwood — ссылка 35, 1940.
40. B. Topley, Nature **128**, 115 (1931).
41. C. N. Hinshelwood, R. E. Burk, J. Chem. Soc. **127**, 1051 (1925).
42. C. H. Kunsman, E. S. Lamar, W. E. Deming, Phil. Mag. **10**, 1015 (1930).
43. R. E. Burk, Proc. Nat. Acad. Sci. **13**, 67 (1927).
44. C. N. Hinshelwood, C. R. Prichard, J. Chem. Soc. **127**, 1552 (1925).
45. M. Темкин, В. Рыжов, Acta Physicochim. URSS **2**, 473 (1935).
46. C. N. Hinshelwood, C. R. Prichard, J. Chem. Soc. **127**, 806 (1925).
47. См., например, G.-M. Schwab, „Catalysis" (перевод H. S. Taylor и R. Spence), стр. 227, D. Van Nostrand Company, Inc., 1937; Г. М. Шваб, „Катализ", Л. 1934, стр. 250; Hinshelwood — ссылка 35, 1940.
48. Langmuir — ссылка 35.

49. G.-M. Schwab, H. Schmidt, Z. physik. Chem. **B, 3,** 337 (1929).
50. P. W. Bachman, G. B. Taylor, J. Phys. Chem. **33,** 447 (1929).
51. G. E. Green, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 1709 (1926).
52. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **34,** 1310 (1912); **37,** 417 (1915).
53. G. Bryce, Proc. Cambridge Phil. Soc. **32,** 648 (1936).
54. R. C. Bosworth, ibid. **33,** 394 (1937).
55. K. J. Laidler, S. Glasstone, H. Eyring, J. Chem. Phys. **8,** 667 (1940).
56. C. N. Hinshelwood, C. R. Prichard, J. Chem. Soc. **127,** 1552 (1925).
57. C. N. Hinshelwood, R. E. Burk, ibid. **127,** 2896 (1925).
58. Hinshelwood, Prichard — ссылка 38.
59. Hinshelwood, Prichard, J. Chem. Soc. **127,** 327 (1925).
60. C. N. Hinshelwood, R. E. Burk, ibid. **127,** 1116 (1925).
61. E. A. Arnold, R. E. Burk, J. Am. Chem. Soc. **54.,** 23 (1932).
62. C. H. Kunsman, ibid., **50,** 2100 (1923).
63. G.-M. Schwab, E. Pietsch, Z. physik. Chem. **121,** 189 (1926).
64. M. Polanyi, Z. Elektrochem. **27,** 143 (1921); H. S. Taylor, J. Phys. Chem. **30,** 145 (1926); Schwab, Pietsch — ссылка 63; Z. physik. Chem. **126,** 473 (1927); Z. Elektroch. **32,** 430 (1926); см. также W. G. Frankenburger, ibid., **39,** 269 (1933).
65. H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. **108, A,** 105 (1925); J. Phys. Chem. **30,** 145 (1926).
66. Hinshelwood, Prichard — ссылка 46.
67. H. S. Taylor, H. Eyring, A. Sherman, J. Chem. Phys. **1,** 68 (1933).
68. См. ссылку 12.
69. F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. **108, A,** 355 (1925).
70. E. Cremer, G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. **A, 144,** 243 (1929); G.-M. Schwab, ibid. **B, 5,** 406 (1929).
71. Constable — ссылка 69; E. Cremer, Z. physik. Chem. **A, 144,** 231, (1929); A. Balandin, ibid. **B, 19,** 451 (1932).
72. Kimball — ссылка 13.

Глава VIII

РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

Теория столкновений в растворах. Первые применения теории столкновений к реакциям в растворах, как, например, к гидролизу амидов кислот и сложных эфиров в водных растворах и к образованию солей четырехзамещенного аммония из *м-* и *п*-нитробензил-хлоридов и триметиламина в бензольном растворе, привели к заключению, что наблюдаемые скорости намного меньше ожидаемых на основании теории.

Если предполагать, что к бимолекулярным реакциям в растворе применимо уравнение $k = PZe^{-E/RT}$ и что число столкновений Z при этом такое же, как в газовой фазе, то значения фактора вероятности P должны быть порядка $10^{-5} - 10^{-10}$. Первое время принималось, что величина P для всех бимолекулярных газовых реакций имеет порядок единицы, и потому малое значение фактора вероятности для реакций в растворах приписывалось влиянию растворителя. Однако затем было найдено, что многие реакции с малым значением P, протекающие в растворе, в газовой фазе также имеют настолько малую скорость, что им приходится приписывать значение P того же порядка. Отсюда вытекает отсутствие принципиальной разницы между реакцией в растворе и реакцией между теми же веществами в газовой фазе. Это, конечно, не означает, что растворитель не оказывает никакого влияния. Как будет показано ниже, его действие бывает весьма существенным. Однако представляется совершенно невероятным, чтобы молекулы растворителя могли в заметной степени дезактивировать активированные комплексы, как это одно время предполагалось. Дезактивация, происходящая в результате столкновений с молекулами растворителя, всегда компенсируется эквивалентным числом активирующих столкновений.

Стадия, определяющая скорость реакции в растворе. Медленной стадией, определяющей скорость реакции в растворе, может являться один из следующих трех процессов: 1) диффузия реагирующих молекул друг к другу; 2) реакция между молекулами с промежуточным образованием активированного комплекса и 3) диффузия продуктов реакции друг от друга. Как будет показано в гл. IX, диффузию в растворе можно рассматривать как процесс, требующий

определенной энергии активации, причем величина этой энергии обычно составляет около 5 *ккал*. Однако большинство химических реакций в растворе требует энергии активации от 10 до 20 *ккал*, и потому, очевидно, эта энергия должна относиться ко второй из названных трех стадий. Следовательно, именно эта стадия определяет скорость большинства реакций между растворенными веществами.

Представляется вероятным, что очень быстрые реакции рекомбинации ионов требуют очень низкой энергии активации. Несомненно, если бы скорость этих реакций можно было измерить, то оказалось бы, что она часто определяется диффузией ионов. Кроме этого примера, имеется еще два типа реакций, в которых диффузия играет существенную роль, а может быть и полностью определяет скорость реакции. Речь идет о некоторых случаях тушения флуоресценции в растворах (ср., однако, стр. 328) и о гетерогенных реакциях между твердым телом и жидкостью. Так как скорость диффузии связана с вязкостью, то кинетика этих процессов, зависящая от диффузии, должна зависеть и от вязкости среды.

Для обычных химических реакций, скорость которых удобно измерять в растворах, вязкость играет незначительную роль. Таким образом, в первом приближении можно предполагать, что стадией, определяющей скорость реакции в растворе, является та же стадия, что и для реакции в газовой фазе, именно — образование из реагирующих веществ активированного комплекса с последующим его распадом.

Теория абсолютных скоростей реакций [1]. Метод исследования химических реакций в растворе при помощи теории абсолютных скоростей реакций в принципе аналогичен методу исследования газовых реакций. Необходимо только, чтобы суммы состояний реагирующих веществ и активированного комплекса отражали влияние среды. Однако при составлении сумм состояний для молекул в жидкой фазе встречаются некоторые трудности, и поэтому оказывается удобнее рассматривать реакции в растворе с менее общей точки зрения. Необходимо отметить, что эти трудности обусловлены исключительно недостаточным знанием свойств жидкостей, так как в тех случаях, когда предмет был изучен достаточно хорошо и можно было написать точные суммы состояний, оказывалось возможным вычислить абсолютные скорости реакций в растворе с тем же успехом, как и для газовой фазы.

Как было показано в гл. VI, для реакции общего вида

$$A + B + C + \ldots \longrightarrow M^{\ddagger} + N + O + \ldots \longrightarrow X + Y + Z + \ldots,$$

где $M^{\ddagger}$ — активированный комплекс, N, O, ... — промежуточные вещества и X, Y, ... — продукты реакции, удельная скорость выражается следующим образом:

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} K^{\ddagger}, \qquad (1)$$

где $K^{\ddagger}$ — константа равновесия между $M^{\ddagger}$, N, O, ... и A, B, C, ... В этом уравнении (ср. стр. 192) $K^{\ddagger}$ — не истинная, т. е. термодинамическая константа равновесия, но соответствующая ей величина, выраженная через концентрации. Таким образом, уравнение (1) можно переписать в виде

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{c_M^{\ddagger}\, c_N\, c_O \ldots}{c_A\, c_B\, c_C \ldots}, \qquad (2)$$

где c — концентрация указанных веществ, причем активированный комплекс рассматривается как молекула, имеющая число колебательных степеней свободы на единицу меньше нормального. Истинная константа равновесия определяется уравнением

$$K_0^{\ddagger} = \frac{a_M^{\ddagger}\, a_N\, a_O \ldots}{a_A\, a_B\, a_C \ldots} = \frac{c_M^{\ddagger}\, c_N\, c_O \ldots}{c_A\, c_B\, c_C \ldots} \cdot \frac{\alpha_M^{\ddagger}\, \alpha_N\, \alpha_O \ldots}{\alpha_A\, \alpha_B\, \alpha_C \ldots}, \qquad (3)$$

где a означают активности и α — коэфициенты активности. Из уравнений (2) и (3) получаем

$$k = \left(\varkappa \frac{kT}{h} K_0^{\ddagger}\right) \frac{\alpha_A\, \alpha_B\, \alpha_C \ldots}{\alpha_M^{\ddagger}\, \alpha_N\, \alpha_O \ldots}\,^*. \qquad (4)$$

Это выражение представляет наиболее общую форму уравнения для константы скорости.

В случае идеального газа уравнение (4) становится тождественным уравнению (1). Если при этом удельную скорость реакции, равную $\varkappa \frac{kT}{h} K_0^{\ddagger}$, обозначить через k_0, то уравнение (4) можно переписать в виде:

$$k = k_0 \frac{\alpha_A\, \alpha_B\, \alpha_C \ldots}{\alpha_M^{\ddagger}\, \alpha_N\, \alpha_O \ldots}. \qquad (5)$$

Это уравнение применимо к реакции, протекающей в любой среде, причем k_0 является константой скорости при очень низких давлениях для газовых реакций или для очень разведенных растворов — в случае реакций в жидкой фазе, если при этом поведение рассматриваемых веществ можно считать идеальным.

---

* Интересно отметить, что это уравнение в действительности представляет собой иную форму уравнения (159) (стр. 198). В самом деле, $K_0^{\ddagger}$ равно $e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}$, где $\Delta F^{\ddagger}$ — стандартная свободная энергия активации, обусловленная внутренними факторами, а множитель, содержащий коэфициенты активности $\alpha_A\, \alpha_B\, \alpha_C \ldots / \alpha_M^{\ddagger}\, \alpha_N\, \alpha_O \ldots$, эквивалентен величине $\Delta F^{\ddagger}_{\text{внешн.}}$, обусловленной внешними факторами, например средой, в которой происходит реакция.

Так как в этой главе мы будем большею частью рассматривать реакции типа

$$A + B \rightarrow M^{\ddagger} \rightarrow X + Y,$$

т. е. такие, в которых два реагирующих вещества соединяются и образуют активированный комплекс $M^{\ddagger}$ без каких-либо других промежуточных веществ, то уравнение (5) можно записать в виде:

$$k = k_0 \frac{a_A a_B}{a_{\ddagger}}, \quad (6)$$

где $a_{\ddagger}$ представляет собой коэфициент активности активированного комплекса.

Коэфициенты активности. Если требуется сравнить скорости данной реакции в двух различных средах, то для этого необходимо определить коэфициенты активности. Удобнее всего сравнивать скорости в одном или нескольких растворителях со скоростью в газовой фазе. Следовательно, коэфициенты активности в растворе следует определить по отношению к идеальному газу при давлении 1 атм, выбранному в качестве стандартного состояния. Тогда соответствующий коэфициент активности a будет определяться отношением

$$a = \frac{\text{конц. растворенного вещества в паре над раствором}}{\text{конц. растворенного вещества в растворе}}, \quad (7)$$

причем предполагается, что давление пара растворенного вещества над раствором настолько низкое, что этот пар можно считать идеальным. Понятно, что согласно закону Рауля концентрации должны быть выражены в молярных долях.

При изучении растворов часто пользуются в качестве стандартного состояния чистой жидкостью. Соответствующий коэфициент активности в этом случае определяется отношением:

$$\gamma = \frac{\text{конц. растворенного вещества в идеальном растворе}}{\text{конц. растворенного вещества в действительном растворе}}. \quad (8)$$

Если отношение между a и γ выразить равенством $a = \beta\gamma$, то уравнение (6) будет выглядеть следующим образом:

$$k = k_0 \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{\ddagger}} \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}. \quad (9)$$

Так как β равняется a/γ, то, согласно уравнениям (7) и (8), β должна быть постоянной величиной для каждого вещества при данной температуре. Отсюда следует, что уравнение (9) может быть записано в форме

$$k = k'_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}. \quad (10)$$

Так как k'_0 зависит только от природы реагирующих веществ А и В и активированного комплекса, то k'_0 для данной реакции при определенной температуре, очевидно, остается постоянной, независимо от природы среды, в которой измеряется k. Отсюда следует, что для двух различных растворителей, различаемых индексами I и II,

$$\frac{k_{I}}{k_{II}} = \frac{(\gamma_A \gamma_B/\gamma_{\ddagger})_{I}}{(\gamma_A \gamma_B/\gamma_{\ddagger})_{II}}, \quad (11)$$

где коэфициенты активности в каждом случае отнесены к чистым веществам А, В и активированному комплексу как стандартным состояниям.

Уравнение (11) можно переписать в иной форме, если учесть, что на основании уравнения (8) отношение коэфициентов γ для двух растворителей равно отношению концентраций растворенного вещества в паре над соответствующими растворами или также равно отношению парциальных давлений растворенных веществ в этих растворах, и следовательно:

$$\frac{k_{I}}{k_{II}} = \frac{\pi_A \pi_B}{\pi_{\ddagger}}, \quad (12)$$

где π для каждого вещества означает отношение парциальных давлений в растворителях I и II при соответствующих концентрациях.

Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Для сравнения скоростей какой-либо реакции в данном растворителе при различных добавках соли, изменяющих активность, удобно определить коэфициент активности f по отношению к бесконечно разбавленному раствору, выбранному в качестве стандартного состояния. Пользуясь вышеизложенным методом, т. е. выражая a через f и коэфициент активности разбавленного раствора, отнесенный к идеальному газу, получим

$$k = k_0^s \frac{f_A f_B}{f_{\ddagger}}, \quad (13)$$

где k_0^s — константа скорости в данном растворителе при бесконечном разбавлении, когда все коэфициенты активности равны единице. Этот же результат можно получить из уравнения (6), так как оно применяется к одной и той же среде. Если k_0 относится к крайне разбавленному раствору, то a тождественно f и, следовательно, уравнение (13) совпадает с хорошо известным соотношением, выведенным впервые другим путем Бренстедом [2] и Бьеррумом [3].

Влияние среды. Из предыдущего следует, что влияние среды на скорость реакции можно исследовать тремя способами: 1) скорость в растворе можно сравнивать со скоростью в газовой фазе; 2) можно

сравнивать скорости в различных растворителях; 3) реакцию можно изучать в данном растворителе, например, в воде, и изменять активности реагирующих веществ и активированного комплекса посредством изменения ионной крепости и диэлектрической постоянной среды. Выведенные уравнения показывают, что вопрос сводится к получению численных значений коэфициентов активности при данных условиях. Однако их можно измерить экспериментально только для исходных реагирующих веществ, но никак нельзя непосредственно измерить коэфициент активности для активированного комплекса.

Предполагая раствор разбавленным, коэфициент активности иона можно выразить через его заряд по уравнениям Дебая-Гюккеля. Если учесть, что заряд активированного комплекса должен быть равен алгебраической сумме зарядов образующих его веществ, то по этим уравнениям можно вычислить его коэфициент активности. Изменение диэлектрической постоянной среды, например при добавлении этилового спирта, также может изменять коэфициент активности. Его значение и в этом случае можно получить из соответствующих уравнений, основанных на теории Дебая-Гюккеля. Таким образом, при изучении ионных реакций можно провести сравнение наблюдаемого и вычисляемого действия среды на скорость реакции.

Для реакций, в которых участвуют только нейтральные молекулы или ионы и нейтральные молекулы, количественное исследование может быть проведено только для крайне полярных молекул, а в других случаях возможно только качественное исследование. Поэтому, изучая реакции в растворе, мы ограничимся только реагирующими веществами указанного выше типа. Но предварительно мы рассмотрим некоторые общие вопросы влияния растворителя на скорость реакции.

Скорость реакции и растворимость. Согласно работе Димрота [4] о внутримолекулярном превращении аци-формы 1-фенил-5-окситриазолкарбонового эфира в нейтральную форму в ряде растворителей, удельная скорость связана с растворимостью s_A исходного вещества уравнением

$$k = \text{const} \cdot \frac{1}{s_A}, \qquad (14)$$

которое находится в согласии с правилом, первоначально предложенным Вант-Гоффом (1898 г.). Коэфициент активности γ растворенного вещества для данного растворителя, отнесенный к чистой жидкости как к стандартному состоянию, равен обратной величине растворимости в молярных долях при насыщении. Заменяя γ в уравнении (10) на $1/s$, получим

$$k = k'_0 \frac{s_\ddagger}{s_A s_B}. \qquad (15)$$

Для случая одного реагирующего вещества это уравнение совпадает с уравнением (14), если считать, что $s_\ddagger$ постоянно. В рассмотренном

примере растворимость активированного комплекса, вероятно, почти не зависит от природы растворителя. Однако этот результат, по всей вероятности, случайный, так как было установлено, что уравнение (14) и аналогичные ему имеют очень ограниченную область применения [5].

Сравнение скоростей реакций в газовой фазе и в растворе. Как следует из уравнения (6), отношение удельной скорости данной реакции в растворе к удельной скорости той же реакции, протекающей в газовой фазе, равно

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{a_A a_B}{a_\ddagger}. \qquad (16)$$

Здесь константа скорости в растворе обозначена через k_s вместо k и константа скорости в газовой фазе обозначена через k_g вместо k_0. Если эти две скорости равны, то отношение коэфициентов активности должно равняться единице. Легко видеть, при каком условии это может иметь место в случае мономолекулярных реакций, для которых уравнение (16) принимает вид

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{a_A}{a_\ddagger}. \qquad (17)$$

Если исходное вещество и активированный комплекс имеют аналогичные структуры, то a_A и $a_\ddagger$ не будут сильно различаться, и скорость реакции в растворе будет почти такой же, как и в газовой фазе. Это, повидимому, имеет место в случае разложения азотного ангидрида в ряде растворителей [6], как видно из табл. 46. Энергии активации также почти постоянны.

Таблица 46

Разложение азотного ангидрида в газовой фазе и в растворе при 20°C

Растворитель	$k \cdot 10^5$	E, ккал
(Газовая фаза)	1,65	24,7
Нитрометан	1,53	24,5
Бром	2,15	24,0
Пентахлорэтан	2,20	25,0
Четыреххлористый углерод	2,35	24,1
Хлористый этилен	2,38	24,4
Хлороформ	2,74	24,6
Хлористый этилиден	3,22	24,9
Азотноватый ангидрид	3,44	25,0

В хлористом пропилене и в азотной кислоте разложение пятиокиси азота необычно медленно [7], причем константа скорости при 45°*

* Константа скорости в газовой фазе при 45°C равна $4{,}73 \cdot 10^{-4}$.

равна соответственно $7{,}35 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}97 \cdot 10^{-5}$. Энергия активации тоже велика и составляет 28,0 и 28,3 *ккал*. Эти результаты могут быть обусловлены образованием комплексов между исходным веществом и растворителем. Как будет показано ниже, такое комплексообразование может увеличить энергию активации реакции (стр. 401).

Изомеризация *d*-пинена в дипентен представляет собой мономолекулярную реакцию, которая была изучена как в растворе, так и в газовой фазе [8]. Константа скорости при 218°C равна $5{,}1 \cdot 10^{-4}$ для газовой фазы. Для таких растворителей, как петролатум, ацетофенон и α-метилнафталин, константа скорости составляет соответственно $7{,}8 \cdot 10^{-4}$, $8{,}0 \cdot 10^{-5}$ и $8{,}7 \cdot 10^{-5}$. В этой реакции как исходное вещество, так и продукт реакции являются углеводородами, и их растворимость, так же как и растворимость активированного комплекса, будет почти одинаковой в различных растворителях. Поэтому естественно предположить, что $\alpha_A / \alpha_\ddagger$, а следовательно, и отношение скоростей в газовой фазе и в растворе будут порядка единицы.

Растворимость s_g газообразного вещества в жидком растворителе может быть выражена следующим уравнением:

$$s_g = B e^{-\Delta H_s / RT}. \qquad (18)$$

Здесь B равняется $e^{\Delta S / R}$, где ΔS — стандартная энтропия*, и ΔH_s — теплота растворения данного вещества в данном растворителе. Величина s_g почти точно равна обратной величине коэфициента активности, отнесенного к идеальному газу как стандартному состоянию. Следовательно, если величины α в уравнении (16) заменить соответствующими величинами $1/s_g$, согласно уравнению (18), то получим

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{s_\ddagger}{s_A \, s_B} = \frac{B_\ddagger}{B_A \, B_B} e^{-\Sigma \Delta H_s / RT}, \qquad (19)$$

где $\Sigma \Delta H_s$ равно $\Delta H_\ddagger - \Delta H_A - \Delta H_B$.

Если скорости реакций в растворе и в газовой фазе выражены в обычной форме $k = A e^{-E/RT}$, то

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{A_s}{A_g} e^{-(E_s - E_g)/RT}, \qquad (20)$$

где E_s и E_g — соответственно энергии активации реакции в растворе и в газовой фазе. Сравнение уравнений (19) и (20) приводит к выводу, что разность энергий активации равняется величине $\Sigma \Delta H_s$, которая представляет собой разность теплот растворения исходных веществ и активированного комплекса. Если $\Delta H_A + \Delta H_B$ равно $\Delta H_\ddagger$, то

* Увеличение энтропии ΔS относится к равным объемным концентрациям в газе и растворе.

$\Sigma \Delta H_s$ равно нулю, и энергия активации данной реакции будет одинаковой как в растворе, так и в газовой фазе, и

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{B_\ddagger}{B_A \, B_B}. \qquad (21)$$

Из экспериментальных данных о растворимости [9] различных газов следует, что энтропийный множитель B для многих веществ приблизительно равен 10^{-2}. Если это значение подставить вместо B_A, B_B и $B_\ddagger$, то получим [10]

$$\frac{k_s}{k_g} \approx 10^2. \qquad (22)$$

Таким образом, бимолекулярные реакции в растворе должны быть несколько быстрее, чем в газовой фазе, если предполагать, что значение $\Sigma \Delta H_s$ ничтожно мало и энергия активации одинакова в обоих случаях. Однако факты как будто говорят о том, что такого рода эффект мал.

Данные о растворимости газов могут быть использованы несколько иным способом. Опытным путем было установлено, что теплоты и энтропии растворения связаны линейным соотношением вида

$$T \Delta S = \rho \Delta H_s + \sigma, \qquad (23)$$

где ρ и σ — константы. Так как множитель B в уравнении (18) эквивалентен $e^{\Delta S / R}$, то из уравнений (21) и (23) следует, что

$$\frac{k_s}{k_g} = e^{\Sigma \Delta S / R} = e^{\Sigma \sigma / RT}, \qquad (24)$$

если, как и выше, предполагать, что $\Sigma \Delta H_s$ равно нулю; величина $\Sigma \sigma$ равна $\sigma_\ddagger - \sigma_A - \sigma_B$. Для многих газов значение σ при 25°C лежит в пределах от —470 до —840 *кал*. Беря приближенно среднее значение —650, получим [11]

$$\frac{k_s}{k_g} \approx e^{650/RT}. \qquad (25)$$

Следовательно, можно ожидать, что при обычных температурах скорость данной бимолекулярной реакции в растворе будет примерно в два-три раза быстрее, чем в газовой фазе. Следует иметь в виду, что это заключение справедливо только при условии, что $\Sigma \Delta H_s$ мало или равно нулю и что энергия активации одинакова как для газовой реакции, так и в растворе. Если активированный комплекс значительно отличается от реагирующих веществ по характеру полярности или по внутреннему давлению, то значения B в уравнении (21) или значения σ в уравнении (24) уже не будут одинаковыми, и тогда сделанный вывод не будет справедлив. Далее, если реагирующие вещества или активированный комплекс в растворе значительно сольватированы,

то значение энергии активации в растворе, вероятно, будет отличаться от ее значения в газовой фазе (ср. стр. 401).

Однако можно утверждать, что, вообще говоря, за исключением реакций необычного характера, скорости бимолекулярных реакций в растворе и в газовой фазе имеют одинаковый порядок величины. Из реакций, протекающих в четыреххлористом углероде, это утверждение, повидимому, относится к разложению хлорноватистого ангидрида, хотя эта реакция не является точно простой бимолекулярной реакцией, к разложению озона как некаталитическому, так и в присутствии хлора и к разложению иодистого этилена. Некоторые реакции Дильса-Альдера имеют приблизительно одинаковую скорость в бензоле, четыреххлористом углероде, сероуглероде и в газовой фазе, так же как и реакция пара-орто-превращения, катализируемая кислородом и окисью азота в водном растворе [12].

РЕАКЦИИ МЕЖДУ НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Регулярные растворы. Для идеального раствора, т. е. для раствора, подчиняющегося закону Рауля, для каждого из компонентов справедливо равенство

$$\overline{F}_i - F^0 = RT \ln N, \tag{26}$$

где $\overline{F}_i$ — парциальная молярная свободная энергия в идеальном растворе, F^0 — ее значение в стандартном состоянии, т. е. для чистой жидкости, и N — молярная доля. Для реального раствора

$$\overline{F} - F^0 = RT \ln a, \tag{27}$$

где a — активность; следовательно,

$$\overline{F} - \overline{F}_i = RT \ln \frac{a}{N} = RT \ln \gamma. \tag{28}$$

Определение коэфициента активности γ таким образом требует знания парциальных молярных свободных энергий в реальном растворе и в идеальном растворе при той же концентрации рассматриваемых компонентов. Из термодинамического равенства

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

и из уравнения (28) следует, что

$$(\overline{H} - \overline{H}_i) - T(\overline{S} - \overline{S}_i) = RT \ln \gamma. \tag{29}$$

Поэтому решение задачи можно разбить на две части: определение, во-первых, теплоты, а во-вторых, энтропии перехода от реального раствора к идеальному при той же концентрации.

Понятие „регулярных растворов“, введенное Гильдебрандом [13], позволило во многих случаях упростить рассмотрение этого вопроса. Регулярный раствор определяется как такой раствор, в котором распределение и ориентация молекул растворенного вещества и растворителя абсолютно хаотичны и при этом не происходит ассоциации или соединения молекул. Для такого раствора энтропия смешения компонентов дается выражением $R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$, которое является таким же, как и для идеального раствора, и поэтому $\overline{S} - \overline{S}_i$ равно нулю. Тогда уравнение (29) для регулярного раствора принимает вид

$$\overline{H} - \overline{H}_i = RT \ln \gamma. \tag{30}$$

Для жидкости $\overline{H} - \overline{H}_i$ можно заменить на $\overline{E} - \overline{E}_i$, где $\overline{E}$ — внутренняя энергия, так как изменение объема при переходе одного моля растворенного вещества из идеального раствора в реальный, повидимому, ничтожно мало. В свою очередь, разность внутренних энергий может быть заменена разностью потенциальных энергий, и, следовательно, уравнение (30) можно записать в форме

$$\Delta E = RT \ln \gamma, \tag{31}$$

где ΔE — разность потенциальных энергий одного моля компонента в реальном растворе и в идеальном растворе.

Силы притяжения. Разность потенциальных энергий зависит от разности молекулярных объемов компонентов и от различия сил притяжения между молекулами. Эти силы могут быть разделены на две группы. С одной стороны, имеются силы, действующие на близком расстоянии, обычно называемые ван-дер-ваальсовскими или лондоновскими (дисперсионными) силами, которые действуют между любыми молекулами. С другой стороны, имеются силы, действующие на далеком расстоянии и обязанные электростатическому притяжению, которое играет заметную роль только для молекул, имеющих сравнительно большой дипольный момент. Отвлекаясь сначала от электростатических сил, так как естественно предполагать, что они отсутствуют в регулярных растворах, можно считать, что притяжение между молекулами обусловлено исключительно силами Ван-дер-Ваальса. В этом случае потенциальная энергия притяжения равна k/r^6, где k — константа и r — расстояние между двумя молекулами [14]. На основании этого, пренебрегая энергией отталкивания, которая заметно сказывается на очень малых междумолекулярных расстояниях, и предполагая, что молекулы обладают сферической симметрией, Скэтчард [15], Гильдебранд и Вуд [16] вывели соотношения, которые можно записать в следующей форме:

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2}\right)^2 \left[-\frac{2E_{12}}{(v_1 v_2)^{1/2}} + \frac{E_{11}}{v_1} + \frac{E_{22}}{v_2}\right], \tag{32}$$

где v — молярный объем и N — молярная доля компонентов, обозначенных индексами 1 и 2. Величины E обозначают потенциальную энергию, соответствующую силам притяжения между молекулами; E_{11} и E_{22} относятся к притяжению молекул одного вида, E_{12} — к притяжению молекул разного вида.

Если предположить, что притяжение между различными молекулами приближенно равно среднему геометрическому притяжений между одинаковыми молекулами, то

$$E_{12} = (E_{11}E_{22})^{1/2}, \quad (33)$$

и уравнение (32) принимает вид

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2}\right)^2 \left[\left(\frac{E_{11}}{v_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{E_{22}}{v_2}\right)^{1/2}\right]^2. \quad (34)$$

Значения потенциальной энергии E_{11} и E_{22} можно заменить энергиями испарения жидкостей, и тогда становится возможным определить коэфициент активности каждого компонента смеси, если известны их молярный объем и теплота испарения.

Следует подчеркнуть, что уравнение (34), строго говоря, применимо только к регулярному раствору, т. е. к такому, в котором распределение молекул совершенно беспорядочно. Были сделаны различные попытки допустить в нерегулярных растворах наличие некоторой „упорядоченности", т. е. отсутствие хаотичности [17]. Энтропийные члены, которые возникают благодаря упорядочению, вероятно, очень малы, и ими в большинстве случаев можно пренебречь [18]. Отсюда следует, что уравнение (34) можно применить в первом приближении к растворам всех типов*.

Для исследования скоростей реакций при помощи коэфициента активности, вычисляемого по уравнению (34), необходимо знать свойства активированного комплекса, что практически недоступно. Хотя активированный комплекс должен иметь свойства, промежуточные между свойствами исходных веществ и продуктов реакции, все же имеется некоторое основание (см. стр. 403) думать, что он часто бывает более похож на один из них, чем на другой. Если сделать такое упрощение, то представляется возможным получить некоторые общие интересные результаты.

Скорость реакции и внутреннее давление. Величина E/v в уравнении (34) приближенно равна a/v^2, где a — константа уравнения Ван-дер-Ваальса. Следовательно, E/v равно внутреннему давлению или когезии жидкости. Если рассматриваемый раствор не слишком концентрированный, то членом $N_1 v_1$ растворенного вещества можно пренебречь по сравнению с членом $N_2 v_2$ растворителя, и тогда уравнение (34) можно записать в форме

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 (P_1^{1/2} - P_2^{1/2})^2 = v_1 \Delta, \quad (35)$$

* Было установлено, что когда отступление от беспорядочного распределения настолько велико, что жидкая система находится накануне разделения на две фазы, ошибка, даваемая уравнением (34), составляет всего около 15%.

где P_1 и P_2 — внутренние давления двух компонентов в растворе; Δ сокращенно обозначает $(P_1^{1/2} - P_2^{1/2})^2$ и, следовательно, всегда положительно и зависит только от абсолютного значения разности внутренних давлений растворенного вещества и растворителя.

Логарифмирование уравнения (10) дает

$$\ln k = \text{const.} + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_{\ddagger}. \quad (36)$$

Воспользовавшись значением $\ln \gamma$, даваемым уравнением (35), при постоянной температуре будем иметь:

$$RT \ln k = \text{const.} + v_A \Delta_A + v_B \Delta_B - v_{\ddagger} \Delta_{\ddagger}. \quad (37)$$

Как было показано выше, влияние растворителя на скорость реакции зависит от его влияния на коэфициент активности, которое, согласно уравнению (37), определяется молярными объемами и величиной Δ (внутреннее давление). Так как молярные объемы в общем случае изменяются незначительно, то константа скорости реакции определяется в основном разницей между внутренним давлением растворителя и внутренними давлениями реагирующих веществ активированного комплекса. Если внутреннее давление растворителя близко к значениям внутреннего давления реагирующих веществ, т. е. если Δ_A и Δ_B малы, но заметно отличаются от внутреннего давления активированного комплекса, то величина $v_A \Delta_A + v_B \Delta_B - v_{\ddagger} \Delta_{\ddagger}$ будет иметь относительно большое отрицательное значение. Следовательно, согласно уравнению (37), скорость реакции в этом растворителе будет мала. Если, с другой стороны, растворитель имеет внутреннее давление, одинаковое с активированным комплексом, но отличное от внутренних давлений реагирующих веществ, то выражение $v_A \Delta_A + v_B \Delta_B - v_{\ddagger} \Delta_{\ddagger}$ будет иметь большое положительное значение, и скорость реакции будет большой.

Если предполагать, что активированный комплекс похож на продукты реакции, то легко получить следующее правило для определения влияния растворителя, впервые установленное эмпирически Ричардсоном и Сопером [19], которое таким образом находит свое объяснение. Если продукты реакции имеют более высокое внутреннее давление, чем исходные вещества, то такая реакция ускоряется растворителем с высоким внутренним давлением [20].

В реакциях типа Меншуткина первой стадией является образование четырехзамещенной аммониевой соли из третичного амина и галоидного алкила, как, например,

$$NR_3 + R'I \rightarrow NR'R_3^+ + I^-.$$

При этом внутреннее давление активированного комплекса, повидимому, больше внутренних давлений реагирующих веществ*. Напротив,

* Как правило, в реакциях типа $A + B \rightarrow C$ можно ожидать, что активированный комплекс более похож на C, чем на $A + B$.

в реакции этерификации этилового спирта уксусным ангидридом

$$2C_2H_5OH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow 2CH_3 \cdot COOC_2H_5 + H_2O,$$

вероятно, имеет место обратное соотношение. Поэтому можно ожидать, что растворители влияют на эти две реакции в противоположных направлениях. Это в общих чертах подтверждается данными табл. 47[21].

Таблица 47

Влияние растворителей на константу скорости реакций

Растворитель	Триметиламин и иодистый этил (100° C)	Уксусный ангидрид и этиловый спирт (50° C)
Гексан	0,00018	0,0119
Четыреххлористый углерод	—	0,0113
Хлористый бензол .	0,023	0,0053
Бензол	0,0058	0,0046
Хлороформ.	—	0,0040
Анизол	0,040	0,0029
Нитробензол . . .	70,1	0,0024

Отсюда следует, что чем выше внутреннее давление растворителя, тем (в грубом приближении) медленнее протекает этерификация, но тем быстрее образуется соль четырехзамещенного аммония, как того и следовало ожидать на основании изложенного выше.

Имеются, однако, значительные отклонения от этого правила, которые без сомнения обязаны тому обстоятельству, что при выводе уравнения (34), из которого было получено уравнение (37), были опущены электростатические силы; как будет показано ниже, это, конечно, не может быть оправдано. Тем не менее, правило, связывающее внутреннее давление и влияние растворителя на скорость реакций, находится во многих случаях в качественном согласии с экспериментом. К числу таких реакций относятся, например, диссоциация сульфониевых солей на сульфид и галоидное соединение[22] и реакция трихлорацетат-иона с растворителем, например, водой, этиловым спиртом или анилином, дающая хлороформ[23]. В обоих этих случаях активированное состояние имеет, вероятно, более низкое внутреннее давление, чем реагирующие вещества; и растворители, имеющие высокие внутренние давления, стремятся понизить скорость реакции.

Влияние сольватации. Важным вопросом, который необходимо рассмотреть в связи с влиянием растворителя на скорость реакции, является возможность сольватации участвующих в реакции веществ*.

Предположим, что кривая I на рис. 103 представляет собой кривую потенциальной энергии данной реакции в таком растворителе, который не сольватирует ни исходных веществ, ни активированного комплекса. Если в другом растворителе активированный комплекс сольватируется, а реагирующие вещества нет, то кривая потенциальной энергии теперь будет иной (кривая II). При отсутствии каких-либо других факторов, которые могли бы оказать заметное влияние на энергию активации

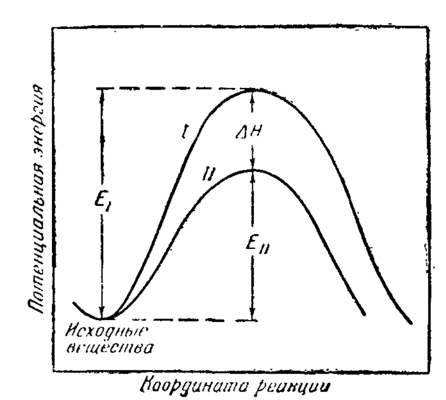


Рис. 103. Кривые потенциальной энергии для реакции, в которой активированный комплекс не сольватирован (I) и сольватирован (II).

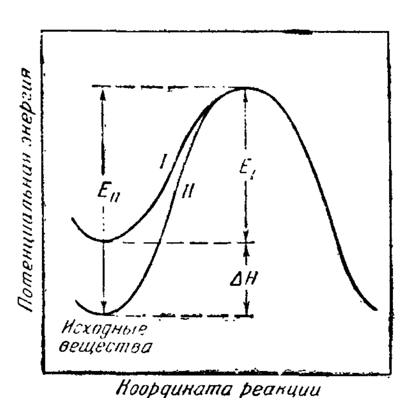


Рис. 104. Кривые потенциальной энергии для реакции, в которой реагирующие вещества не сольватированы (I) и сольватированы (II).

реакции, максимум этой кривой будет снижаться на величину ΔH, равную теплоте сольватации активированного комплекса. Энергия активации в случае сольватации комплекса (E_{II}) будет, таким образом, ниже, чем энергия активации (E_I) для реакции в растворителе, в котором нет сольватации. Поэтому при отсутствии других факторов сольватация активированного комплекса будет способствовать увеличению скорости реакции.

Если реагирующие вещества, несольватируемые растворителем I, сольватируются в растворителе II и в то же время активированный комплекс не сольватируется ни в одном из них, то кривые потенциальной энергии будут иметь форму, изображенную на рис. 104. Очевидно, сольватация одного или нескольких из реагирующих веществ будет увеличивать энергию активации, и реакция будет замедляться. Легко видеть, что если и реагирующие вещества и активированный комплекс

* Системы такого типа, конечно, не образуют „регулярных растворов".

сольватированы, то энергия активации будет изменяться мало, и влияние на скорость реакции будет незначительным. Следует отметить, наконец, что сольватация конечных продуктов реакции не оказывает прямого влияния на скорость реакции.

Эффектом сольватации активированного комплекса можно объяснить аномально высокую скорость реакции типа Меншуткина в нитробензоле, как это видно из табл. 47. Выше уже было отмечено, что при соединении галоидного алкила с третичным амином активированный комплекс, несомненно, похож на продукт реакции. Поэтому в таком растворителе, как нитробензол, он, вероятно, сильно сольватирован, в то время как исходные вещества не сольватированы. Если отвлечься от возможного изменения коэфициента активности, то следует ожидать, что скорость рассматриваемой реакции в нитробензоле будет высокой.

Энтропия активации. Рассмотрим влияние сольватации на реакцию между триэтиламином и бромистым этилом в смеси ацетона и бензола [24].

Как было отмечено на стр. 199, согласно теории абсолютных скоростей реакций, удельную скорость реакции в растворе можно записать в форме:

$$k = e\frac{kT}{h}e^{-E_{\text{эксп.}}/RT}e^{\Delta S^{\ddagger}/R}. \tag{38}$$

Следовательно, в уравнении

$$k = Ae^{-E_{\text{эксп}}/RT}$$

фактор частоты равен

$$A \equiv e\frac{kT}{h}e^{\Delta S^{\ddagger}/R}. \tag{39}$$

Таким образом, при условии, что удельная скорость реакции и экспериментальная энергия активации известны, можно вычислить энтропию активации $\Delta S^{\ddagger}$. Результаты, полученные таким путем для реакции триэтиламина с бромистым этилом, представлены в табл. 48 [25].

Таблица 48

Энтропии активации в смеси ацетона с бензолом

Ацетон, %	$E_{\text{эксп.}}$, ккал	$\Delta S^{\ddagger}$, кал/градус
100	11,7	—42,3
80	12,1	—42,3
50	12,0	—43,6
20	12,2	—44,4
0	11,2	—50,1

Из таблицы видно, что энтропия активации остается почти постоянной в пределах от 20 до 100% ацетона в растворе *. Пока имеется достаточное количество молекул ацетона для того, чтобы окружить активированный комплекс, энтропия активации заметно не изменяется. Это, повидимому, имеет место до тех пор, пока растворитель содержит не меньше одной пятой части ацетона. Вследствие своего полярного характера активированный комплекс в бензоле сольватирован, повидимому, в ничтожной степени. Поэтому снижение содержания ацетона ниже 20% сопровождается значительным уменьшением энтропии активации, что не наблюдается в смесях, содержащих много ацетона. Следует заметить, что большая отрицательная энтропия активации соответствует медленной реакции (стр. 32), и, следовательно, изменение скорости реакции при переходе от ацетона к чистому бензолу находится в согласии с общими принципами, установленными выше. Конечно, в то же время энергия активации несколько уменьшается, но этого недостаточно для компенсации изменения энтропии активации.

* Ошибка на 1 *ккал* в $E_{\text{эксп.}}$ соответствует ошибке около 3 *кал*/градус в $\Delta S^{\ddagger}$.

Хотя общее изменение энтропии для реакции триметиламина с бромистым этилом неизвестно, тем не менее возможно сделать сравнение энтропии активации с энтропией реакции, если воспользоваться данными, полученными для аналогичной реакции [26]

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_3^+ + I^-.$$

Энтропия активации, вычисленная на основании известной скорости этой реакции в нитробензоле при 60°, равна —36,1, в то время как разность энтропий образующихся и исходных веществ равна —37,1*кал*/градус. Такое совпадение означает, что активированный комплекс данной реакции по своей структуре должен быть подобен соли четырехзамещенного аммония, рассматриваемой как продукт реакции, что находится в согласии с уже сделанным предположением.

ДИПОЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Влияние диэлектрической постоянной. Притяжение двух дипольных молекул, обязанное так называемому „ориентационному эффекту", пропорционально μ^4, где μ — дипольный момент. Следовательно, влияние электростатических сил быстро возрастает с увеличением дипольного момента. Пренебрегая близкодействующими силами Ван-дер-Ваальса и приписывая отклонения от идеального поведения только электростатическим силам, Кирквуд [27] вычислил свободную энергию переноса жесткого диполя из среды с диэлектрической постоянной, равной единице, в среду с диэлектрической постоянной D. Эта величина связана с коэфициентом активности a, для которого за стандартное состояние принят разреженный газ, т. е. среда с диэлектрической постоянной, равной единице. Для случая симметричного распределения зарядов в молекуле был получен следующий результат (в расчете на одну молекулу):

$$\Delta F = kT\ln a = -\frac{\mu^2}{r^3}\cdot\frac{D-1}{2D+1}, \tag{40}$$

где r — радиус молекулы.

Правильность этого уравнения была в общих чертах подтверждена путем определения коэфициентов активности из упругостей пара

растворов полярных веществ в неполярных растворителях. Если графически изобразить зависимость $\ln \alpha$ от величины $(D-1)/(2D+1)$, то обычно получается прямая линия, хотя иногда наблюдаются отклонения для сред с низкой диэлектрической постоянной [28].

Если в уравнение (40) добавить величину Φ, учитывающую отклонения от идеального поведения, обязанные неэлектростатическим силам, то

$$kT \ln \alpha = -\frac{\mu^2}{r^3} \cdot \frac{D-1}{2D+1} + \Phi. \qquad (41)$$

Соответствующие коэфициенты активности можно вставить в уравнение (6), и тогда для реакции

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{M}^{\ddagger} \rightarrow \text{продукты реакции}$$

будем иметь

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{kT} \cdot \frac{D-1}{2D+1}\left(\frac{\mu_{\mathrm{A}}^2}{r_{\mathrm{A}}^3} + \frac{\mu_{\mathrm{B}}^2}{r_{\mathrm{B}}^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3}\right) + \frac{\Sigma\Phi}{kT}, \qquad (42)$$

где $\Sigma\Phi$ означает $\Phi_{\mathrm{A}} + \Phi_{\mathrm{B}} - \Phi_{\ddagger}$ [29]. Если неэлектростатические силы малы по сравнению с другими, то величиной $\Sigma\Phi$ в первом приближении можно пренебречь. Если на графике откладывать $\ln k$ относительно $(D-1)/(2D+1)$, то, очевидно, для данной реакции в различных средах должна получаться прямая линия. Диэлектрическая постоянная D в действительности относится к раствору, но если последний достаточно разбавлен, то D можно заменить ее значением для чистого растворителя; это и было сделано в нижеприведенных случаях.

Уравнение (42) можно также проверить другим способом, если k_0 заменить на $K_0^{\ddagger}(kT/h)$, согласно уравнениям (4) и (5), полагая трансмиссионный коэфициент равным единице. Тогда, пренебрегая величиной Φ, уравнение (42) можно записать в форме:

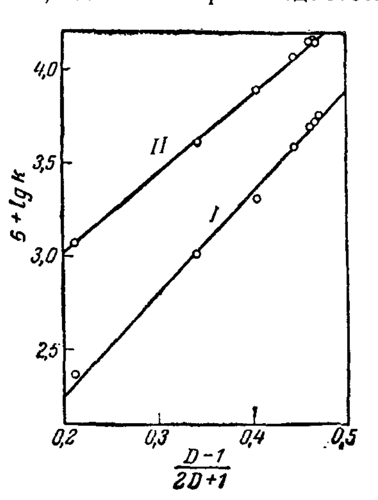
$$\ln k = \ln K_0^{\ddagger} + \ln \frac{kT}{h} - \frac{1}{kT} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \sum \frac{\mu^2}{r^3}, \qquad (43)$$

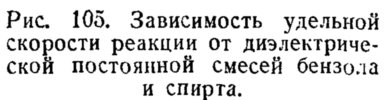
и, следовательно, $\ln k$ должен линейно зависеть от $(D-1)/(2D+1)$. На рис. 105 изображены результаты для реакций между пиридином и бромистым бензилом (I) и между триэтиламином и бромистым бензилом (II) в смесях спирта с бензолом. На рис. 106 изображены результаты для тех же реакций в смеси бензола и нитробензола [30].

С точки зрения влияния растворителя гидролиз сложного эфира можно рассматривать, по крайней мере приближенно, как реакцию между двумя диполями — молекулы сложного эфира и молекулы воды. Этот процесс должен поэтому подчиняться уравнению (43). На рис. 107 отложены значения $\ln k$ как функции от $(D-1)/(2D+1)$ для гидролиза третичного бутил-хлорида (I) [31], для гидролиза орто-муравьиного эфира в присутствии кислоты (III) [32] и для щелочного гидролиза этил-бензоата (II) [33] в смесях спирта с водой. Экспериментальные

точки на рис. 105 и 107 почти точно ложатся на прямые линии в согласии с требованиями теории, но измерения в смесях бензола и нитробензола (рис. 106) дают заметные отклонения.

Как было отмечено, действие растворителя в реакции Меншуткина часто можно объяснить влиянием внутреннего давления. Такое объяснение предполагает, что неэлектростатические силы играют важную роль, и, следовательно, ими нельзя пренебречь, как было сделано при выводе уравнения (43). Пренебрежение членом Φ в случае реакции Меншуткина, вероятно, недопустимо, так как третичные амины имеют сравнительно небольшие дипольные моменты. Таким образом, приближения, сделанные при выводе соотношения между $\ln k$ и $(D-1)/(2D+1)$, оправдываются не полностью, и, следовательно, едва ли можно ожидать линейной зависимости между ними для реакций типа Меншуткина.




Рис. 105. Зависимость удельной скорости реакции от диэлектрической постоянной смесей бензола и спирта.

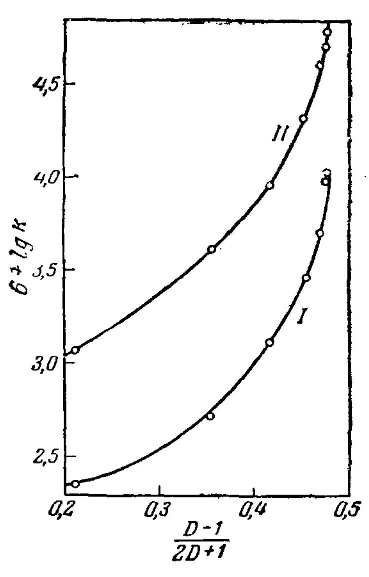


Рис. 106. Зависимость удельной скорости реакции от диэлектрической постоянной смесей бензола и нитробензола.

Для таких растворителей, как смеси бензола с нитробензолом, которые содержат большое число небольших диполей, микроскопическая диэлектрическая постоянная может отличаться от измеряемой вследствие неравномерного распределения одного растворителя относительно другого (сегрегация). Такое неравномерное распределение может возникнуть также вследствие преимущественной растворимости реагирующих веществ или активированного комплекса в одном из растворителей благодаря силам Ван-дер-Ваальса. Следовательно, скорость реакций типа Меншуткина в нитробензоле может быть больше, чем ожидаемая

согласно теории диэлектрического влияния среды. Это находится в согласии с результатами, изображенными на рис. 106 для образования четырехзамещенных аммониевых солей в смесях нитробензола и бензола. Можно ожидать, что влияние бензола будет противоположным. Так как соль аммония плохо растворяется в бензоле, то коэфициент активности активированного комплекса, вероятно, исключительно велик (ср. стр. 392), поэтому скорость реакции будет меньше, чем следует из уравнения (43). Таким образом можно объяснить отклонение от прямолинейности на рис. 106. Так как плохая растворимость солей в неполярных растворителях в основном обязана различию диэлектрической постоянной, то ясно, что отклонения в бензольном растворе обусловлены пренебрежением рассмотренными выше факторами.

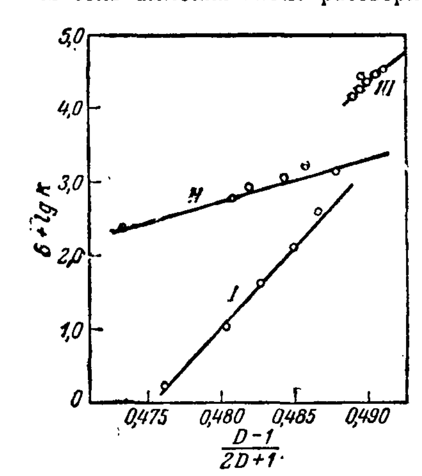


Рис. 107. Зависимость удельной скорости реакции от диэлектрической постоянной смесей спирта и воды.

Даже в тех случаях, когда уравнение (43) не является точным в количественном отношении, им можно пользоваться для качественного суждения о влиянии растворителя на скорость реакции в зависимости от диэлектрической постоянной. О характере зависимости $\ln k$ от $(D-1)/(2D+1)$ можно судить по величине производной

$$\frac{d\ln k}{d[(D-1)/(2D+1)]} = -\frac{1}{kT}\left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3}\right), \quad (44)$$

которая может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, будет ли дипольный момент активированного комплекса велик или мал по сравнению с суммой моментов реагирующих веществ*. Для реакций, в которых продукты реакции ионизированы, естественно предположить, что дипольный момент комплекса велик**. Так как $(D-1)/(2D+1)$ возрастает с увеличением диэлектрической постоянной D, реакции этого типа будут ускоряться растворителями с высокой диэлектрической постоянной.

* В первом приближении $r_\ddagger^3 = r_A^3 + r_B^3$, т. е. объем активированного комплекса равен сумме объемов реагирующих веществ.

** Согласно оценке Стирна и Эйринга [(A. E. Stearn, H. Eyring, J. Ch. Phys. 5, 113 (1937)], дипольный момент комплекса, образованного бромистым бензилом и триэтиламином, составляет около $6\cdot10^{-18}$ CGSE.

Это находится в согласии с результатами измерений скорости образования солей четырехзамещенного аммония, что видно из рис. 105 и 106, а также с общими выводами, сделанными Меншуткиным [34]. Как и следовало ожидать, вследствие сольватации и действия неэлектростатических сил, параллелизм не выполняется точно. Так как при гидролизе сложных эфиров или галоидных алкилов получаются ионизированные вещества, то следует ожидать увеличения скорости этих реакций с возрастанием диэлектрической постоянной среды. Опытные данные, изображенные на рис. 107, действительно подтверждают это ожидание.

Следует иметь в виду, что не всегда возможно заранее сказать, какими силами (ван-дер-ваальсовскими или электростатическими) определяется влияние данного растворителя. В первом случае скорость реакции определяется в основном внутренним давлением среды, а в последнем случае — в основном диэлектрической постоянной. Однако во многих случаях диэлектрическая постоянная и внутреннее давление изменяются параллельно, так как для полярных веществ оба эти свойства зависят от дипольного момента, и потому эти два эффекта нельзя различить. Вообще полярные растворители имеют высокие внутренние давления и высокие диэлектрические постоянные, и, следовательно, такие среды способствуют реакциям, в которых активированный комплекс имеет более полярный характер, чем реагирующие вещества.

РЕАКЦИИ МЕЖДУ ИОНАМИ

Зависимость от ионной крепости и коэфициент активности. Коэфициент активности иона в среде с известной ионной крепостью и диэлектрической постоянной зависит главным образом от его заряда. Если сделать правдоподобные предположения о размерах активированного комплекса, образующегося в реакции между ионами, то его коэфициент активности возможно оценить с большей точностью, чем это могло быть сделано в обсуждавшихся до сих пор случаях. Были предложены две модели активированного комплекса, и в настоящее время не представляется возможным сделать выбор между ними. К счастью, однако, обе они приводят к почти одинаковым результатам.

Будем предполагать, что оба иона, участвующие в бимолекулярной реакции, имеют сферическую форму. Когда они приближаются друг к другу и образуют активированный комплекс, то последний либо можно рассматривать как две соединенные сферы, каждая из которых имеет свой индивидуальный заряд, либо можно предположить, что два иона проникают друг в друга и образуют одну сферу, заряд которой равен алгебраической сумме зарядов исходных ионов. Эти два типа строения комплекса требуют различных способов теоретического исследования, каждый из которых является поучительным.

Активированный комплекс из двух соединенных сфер. Такая модель активированного комплекса была исследована Скэтчардом [35], рассуждения которого были основаны на выводе уравнения Бренстеда-Бьеррума по методу Христиансена [36] при помощи статистической механики, и могут быть переданы в следующей форме.

Рассмотрим реакцию между ионами A и B, имеющими заряды z_A и z_B соответственно; эти заряды могут быть положительные или отрицательные. Активированный комплекс, обозначаемый $M^{\ddagger}$, будет иметь заряд $z_A + z_B$, и таким образом

$$A^{z_A} + B^{z_B} \rightarrow M^{\ddagger\,(z_A + z_B)} \rightarrow X + Y.$$

Концентрацию активированного комплекса можно принять пропорциональной объемной концентрации c_A ионов A, умноженной на среднюю концентрацию $(c_B)_r$ ионов B на расстоянии r, где r — расстояние между A и B в активированном комплексе. Искомая концентрация ионов B может быть определена по методу Дебая и Гюккеля по уравнению

$$(c_B)_r = c_B\, e^{-\psi_r \varepsilon z_B / kT}, \tag{45}$$

где c_B — объемная концентрация ионов B, ψ_r — средний электростатический потенциал на расстоянии r от иона A и $\mathcal{E}$ — элементарный заряд. Концентрация активированного комплекса, таким образом, равна

$$c_{\ddagger} = k' c_A c_B\, e^{-\psi_r \varepsilon z_B / kT}, \tag{46}$$

где k' — коэфициент пропорциональности. Пользуясь выражением для ψ_r по Дебаю и Гюккелю, получаем

$$c_{\ddagger} = k' c_A c_B \exp\left(-\frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{DkT} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r} \cdot \frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\right), \tag{47}$$

где a — среднее расстояние между ионами при их наибольшем сближении. Величина $\varkappa$ определяется, как обычно, согласно Дебаю и Гюккелю из уравнения:

$$\varkappa^2 = \frac{8N\pi\mathcal{E}^2}{1000\,DkT}\,m, \tag{48}$$

где N — число Авогадро, m — ионная крепость среды, т. е. $\frac{1}{2}\sum c\varepsilon^2$ (суммирование производится по всем ионам в растворе). Если $\varkappa$ становится равным нулю, что происходит при большом разведении, уравнение (47) принимает вид:

$$c^0_{\ddagger} = k' c^0_A\, c^0_B\, e^{-\varepsilon^2 z_A z_B / DkTr}. \tag{49}$$

По определению коэфициент активности f равен c^0/c и, следовательно,

$$\ln\frac{f_A f_B}{f_{\ddagger}} = \ln\frac{c^0_A\, c^0_B}{c^0_{\ddagger}} - \ln\frac{c_A\, c_B}{c_{\ddagger}}, \tag{50}$$

откуда, согласно уравнениям (47) и (49),

$$\ln\frac{f_A f_B}{f_{\ddagger}} = \frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{DkTr}\left(1 - \frac{e^{-\varkappa r} e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}\right) \simeq \tag{51}$$

$$\simeq \frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}. \tag{52}$$

Для применения уравнения (6), передающего влияние среды на скорость реакции, необходимо знать коэфициент активности α, выраженный через величины, характеризующие разреженный газ. Коэфициент α равен βf, где β — коэфициент активности бесконечно разведенного раствора, отнесенный к идеальному газу *. Тогда

$$\frac{\alpha_A\, \alpha_B}{\alpha_{\ddagger}} = \frac{f_A f_B}{f_{\ddagger}} \cdot \frac{\beta_A\, \beta_B}{\beta_{\ddagger}}. \tag{53}$$

Множитель, содержащий коэфициенты β, можно выразить следующим образом:

$$\ln\frac{\beta_A\, \beta_B}{\beta_{\ddagger}} = \ln\frac{c^0_{\ddagger}}{c^0_A\, c^0_B} - \ln\left(\frac{c^0_{\ddagger}}{c^0_A\, c^0_B}\right)_g, \tag{54}$$

где второй член справа с индексом g относится к идеальному газу, для которого диэлектрическая постоянная равна единице. Согласно теории Дебая-Гюккеля,

$$\ln\frac{\beta_A\, \beta_B}{\beta_{\ddagger}} = \frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{kTr}\left(1 - \frac{1}{D}\right), \tag{55}$$

и, таким образом, из уравнений (52), (53) и (55) можно определить коэфициенты α в уравнении (6). Это дает

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{kTr}\left(1 - \frac{1}{D}\right) + \frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}, \tag{56}$$

где k_0 — константа скорости в бесконечно разреженном, т. е. идеальном газе. Это уравнение должно выполняться только в том случае, если можно пренебречь всеми силами, кроме электростатических **.

Сферический активированный комплекс. Для сферического активированного комплекса удобнее применить другой метод вывода

* Данное здесь определение β отличается от сделанного на стр. 390. Одинаковые обозначения применены ввиду того, что обе величины применяются для сопоставления коэфициентов активности в растворе с теми коэфициентами активности, для которых стандартным состоянием является идеальный газ.

** Уравнение (56) по форме несколько отличается от данного Скэтчардом, так как последний относит удельную скорость реакции в данном растворе к скорости в бесконечно разведенном, т. е. идеальном растворе того же растворителя.

формулы для коэфициента активности [37]. В этом методе вычисляется изменение свободной энергии при переходе иона из среды с диэлектрической постоянной, равной единице, в данную среду. Предположим, что сначала ион разряжается в вакууме ($D=1$); тогда по методу Борна [38] изменение свободной энергии равно $-z^2\varepsilon^2/2r$, где r — радиус проводящей заряженной сферы, представляющей ион. Полученный незаряженный радикал теперь переходит в бесконечно разбавленный раствор, и при этом его свободная энергия возрастает на величину Φ' благодаря ван-дер-ваальсовским и другим силам, действующим между ним и соседними молекулами в растворе. Затем радикал снова заряжается в растворе с диэлектрической постоянной D, причем свободная энергия изменяется на величину $z^2\varepsilon^2/2rD$. При этом молекулы раствора, окружающие ион, будут поляризоваться его зарядом и определенным образом ориентироваться. Такая электрострикция обусловливает появление второго неэлектростатического члена Φ'', и поэтому общее изменение свободной энергии при переходе одного иона из вакуума или из бесконечно разреженного газа в бесконечно разведенный раствор равно

$$\Delta F = -\frac{\varepsilon^2 z^2}{2r} + \frac{\varepsilon^2 z^2}{2rD} + \Phi'_\beta + \Phi''_\beta. \tag{57}$$

Эта величина связана с коэфициентом активности выражением $\Delta F = kT \ln \beta$. Таким образом для i-го иона

$$\ln \beta_i = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Phi'_\beta + \Phi''_\beta}{kT}. \tag{58}$$

Отсюда следует

$$\ln \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_\ddagger} = \frac{\varepsilon^2}{2kT}\left(\frac{1}{D} - 1\right)\left[\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r_\ddagger}\right] + \frac{\Sigma\Phi_\beta}{kT}, \tag{59}$$

где $r_\ddagger$ — радиус сферического активированного комплекса и $z_A + z_B$ — его заряд. Обычный коэфициент активности f, отнесенный к бесконечно разбавленному раствору, принятому за стандартное состояние, получается, как обычно, по Дебаю и Гюккелю с дополнением неэлектростатического члена:

$$\ln f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a_i} + \frac{\Phi_f}{kT}. \tag{60}$$

Если положить, что a — среднее расстояние между различными ионами при их наибольшем сближении, то

$$\ln \frac{f_A f_B}{f_\ddagger} = \frac{\varepsilon^2 z_A z_B}{DkT} \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a} + \frac{\Sigma\Phi_f}{kT}. \tag{61}$$

При помощи уравнений (59), (61) и (53) уравнение (6) дает

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{\varepsilon^2}{2kT}\left(\frac{1}{D} - 1\right)\left[\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r_\ddagger}\right] + \frac{\varepsilon^2 z_A z_B}{DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a} + \frac{\Sigma\Phi}{kT}. \tag{62}$$

При сравнении этого уравнения с уравнением (56), основанном на скэтчардовской модели активированного комплекса в виде двух соединенных сфер, видно, что, не считая неэлектростатической части с членами Φ, единственная разница между ними заключается в значении вторых членов в их правых частях. Разница, однако, не очень велика, так как, если положить

$$r_A = r_B = r_\ddagger,$$

то оба выражения становятся тождественными.

Влияние ионной крепости. Выведенные выше уравнения могут быть проверены двумя способами: 1) путем измерения влияния переменной ионной крепости среды на скорость реакции при условии, что диэлектрическая постоянная остается почти неизменной, и 2) путем изучения влияния диэлектрической постоянной на константу скорости, экстраполированную к значению ионной крепости, равному нулю, т. е. при бесконечном разбавлении.

Первый из этих способов был применен Бренстедом с сотрудниками [39], которые пользовались уравнением Бренстеда-Бьеррума (ср. стр. 391):

$$k = k_0^s \frac{f_A f_B}{f_\ddagger}, \tag{63}$$

где k_0^s — константа скорости для бесконечно разбавленного раствора. Если в уравнение (63) подставить выражение для коэфициентов активности по Дебаю и Гюккелю, то

$$\ln k = \ln k_0^s + \frac{\varepsilon^2 z_A z_B}{DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}. \tag{64}$$

Уравнения (56) и (62) приводятся к этой форме в том случае, если диэлектрическая постоянная среды остается неизменной. Подставляя в уравнение (64) значение $\varkappa$ из уравнения (48) и пренебрегая в выражении $1 + \varkappa a$ величиной $\varkappa a$ по сравнению с единицей, получим

$$\ln k = \ln k_0^s + 2Az_A z_B \sqrt{m}, \tag{65}$$

где A постоянно для данных растворителя и температуры и может быть найдено из выражения

$$A = \frac{N^2 \varepsilon^3 (2\pi)^{1/2}}{(DRT)^{3/2} (1000)^{1/2}}. \tag{66}$$

Если сюда подставить известные значения N, ε, D, R и T и ввести множитель для перевода натурального логарифма в десятичный, то для водного раствора при 25° С величина A оказывается приблизительно равной 0,51*. Уравнение (65) поэтому может быть переписано

$$\lg k = \lg k_0^s + 1{,}02 z_A z_B \sqrt{m}, \qquad (67)$$

Из уравнения (67) следует, что график зависимости логарифма наблюдаемой удельной скорости реакции, т. е. $\lg k$, от корня квадратного из ионной крепости среды, т. е. $\sqrt{m}$, должен иметь вид прямой линии с угловым коэфициентом, равным $1{,}02 z_A z_B$. Величина и знак произведения $z_A z_B$ зависят от природы реагирующих частиц, т. е. угловой коэфициент изменяется в зависимости от типа реакции.

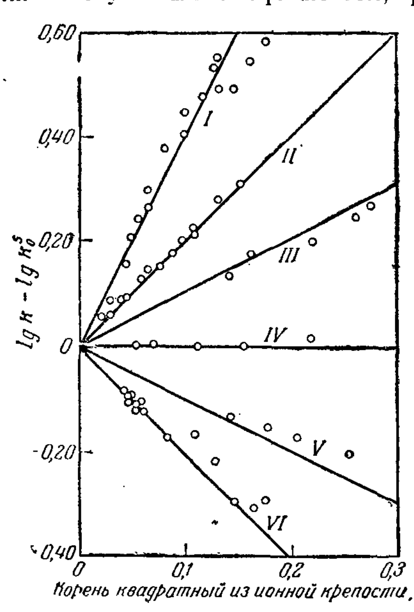


Рис. 108. Зависимость скорости реакции от ионной крепости *(Ла-Мер)*.

Стадия, определяющая скорость реакции:	$z_A z_B$
I. $Co(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+}$	+4
II. $S_2O_8^{2-} + I^-$	+2
III. $NO_2{:}N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5^- + I^-$	+1
IV. $CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 + OH^-$	0
V. $H_2O_2 + H^+ + Br^-$	−1
VI. $Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$	−2

Этот теоретический вывод был подтвержден на обширном материале для различных реакций с участием положительных или отрицательных ионов или и тех и других. Если одно из реагирующих веществ является нейтральной молекулой, то $z_A z_B$ должно быть равно нулю, и скорость реакции, по крайней мере в разбавленном растворе (ср. стр. 421), не будет зависеть от ионной крепости среды. Это было подтверждено на многих примерах. На рис. 108 приведены по Ла-Меру [40] экспериментальные результаты и ожидаемые теоретические прямые для ионных реакций различных типов.

При увеличении ионной крепости среды, особенно если присутствуют ионы высокой значности, наблюдаются отклонения от уравнения (67). Это, конечно, можно было ожидать, так как при выводе уравнения растворы предполагались очень разбавленными. Значительные отклонения обусловливаются также образованием ассоциированных ионов в средах с низкой диэлектрической постоянной. Это было отмечено, в частности, для реакции между бромацетатом натрия и тиосульфатом натрия [41]. При очень высоких разбавлениях происходит реакция между* $BrAc^-$ и $S_2O_3^{2-}$, и $z_A z_B$ равно +2. При заметных концентрациях, особенно если диэлектрическая постоянная мала, образуются ионные комплексы $(Na^+, BrAc^-)^0$, $(Na^+, S_2O_3^{2-})^-$ и $(2Na^+, S_2O_3^{2-})^0$, и $z_A z_B$ становится равным нулю. При образовании комплексов отталкивание между двумя отрицательно заряженными реагирующими ионами $BrAc^-$ и $S_2O_3^{2-}$ уменьшается, благодаря чему удельная скорость реакции увеличивается. Весьма заметное каталитическое действие иона лантана на эту реакцию в водных растворах аналогично может быть объяснено тем, что ион La^{3+} входит в активированный комплекс, который теперь имеет вид $(BrAc^-, La^{3+}, S_2O_3^{2-})$ вместо $(BrAc^-, S_2O_3^{2-})^{3-}$ [42].

* Более точное значение для бесконечно разведенного раствора с диэлектрической постоянной 78,54 при 25° С равно 0,509.

Влияние диэлектрической постоянной. Если ионная крепость среды равна нулю, то $\sqrt{m} = 0$, и соответствующие члены в уравнениях (56) и (62) исчезают. Следовательно, удельная скорость реакции, экстраполированная к нулю ионной крепости, при постоянной температуре будет функцией только диэлектрической постоянной. Зависимость между $\ln k_0$ и $1/D$ будет изображаться прямой линией, угловой коэфициент которой, согласно уравнению (56), равен

$$\frac{d \ln k_0}{d(1/D)} = -\frac{\varepsilon^2 z_A z_B}{kTr}. \qquad (68)$$

Согласно уравнению (62), он имеет несколько иное значение

$$\frac{d \ln k_0}{d(1/D)} = \frac{\varepsilon^2}{2kT}\left(\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r_\ddagger}\right). \qquad (69)$$

Так как $r_\ddagger$, r_A, r_B и r не могут сильно различаться, то можно считать, что эти два выражения дают результаты одного порядка величины.

Из уравнения (68) сразу видно, что, если ионы A и B имеют противоположные знаки, то угловой коэфициент будет положительным, и, наоборот, он будет отрицательным при одинаковых зарядах. Такое же общее заключение, но более сложным путем можно сделать на основании уравнения (69). Экспериментальные результаты находятся в согласии с теоретическими выводами. Если сделать правдоподобные предположения о значениях ионных радиусов, то по уравнениям (68) и (69) можно вычислить угловые коэфициенты линейной зависимости $\ln k_0$ от $1/D$, которые находятся в превосходном согласии с опытом.

* Символ Ac^- обозначает ацетат-ион. (*Прим. ред.*)

Наиболее обширное исследование в этой связи было сделано для реакции между ионами бромацетата и тиосульфата [43]. Результаты, полученные для различных водных растворов, содержащих мочевину, глицин и тростниковый сахар, соответствуют изменению диэлектрической постоянной в пределах от 20 до 140. Константы скорости, экстраполированные к нулю ионной крепости, изображены точками на рис. 109 [44]. Прямая, проведенная через них, соответствует $r = 5{,}1$ Å в уравнении Скэтчарда. Такое же хорошее согласие теории с опытом получается, если применить уравнение (69), приняв значения радиусов ионов бромацетата, тиосульфата и активированного комплекса равными соответственно 3,3 Å, 1,7 Å и 5,0 Å.

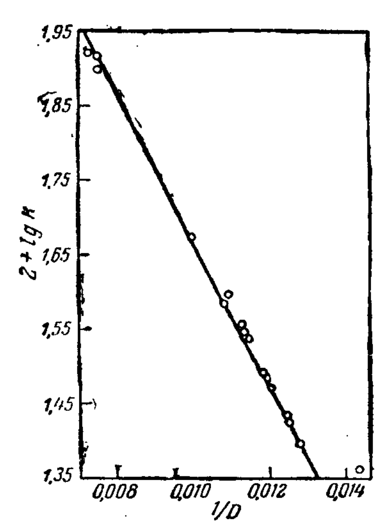


Рис. 109. Зависимость удельной скорости реакции между бромацетатом и тиосульфатом от диэлектрической постоянной среды *(Ла-Мер)*.

Как было отмечено [45], при выводе уравнения (56) активности предполагались пропорциональными объемным концентрациям, в то время как их значения при теоретической обработке опытных данных, повидимому, относятся к молярным долям. Эта разница невелика в случае разбавленных растворов при одном и том же растворителе, но при сравнении результатов для различных сред ее необходимо соответствующим образом учесть. Поэтому экспериментальные данные для реакции бромацетата с тиосульфатом были пересчитаны, и при этом также была получена прямая линия, угловой коэфициент которой соответствовал $r = 5{,}6$ Å. Интересно отметить, что константа скорости для реакции в растворе сахарозы, которая на рис. 109 дает точки, лежащие несколько правее нижнего конца прямой линии, после этой поправки гораздо лучше соответствует новой линии. Как показано ниже, некоторое отклонение от теории не является неожиданным для среды с такой низкой диэлектрической постоянной.

Данные о реакции между ионами бромфеноловой голубой и гидроксила в смесях метилового и этилового спиртов с водой также в общем находятся в согласии с теорией [46]. Для этой реакции в зависимости от того, находится ли в смеси с водой метиловый или этиловый спирт, были получены несколько различные значения для r, а именно: 2,6 и 2,8 Å соответственно. Происхождение этого небольшого различия неясно, но возможно, что оно обязано влиянию неэлектростатических сил.

В двух рассмотренных выше реакциях образуются ионы одного знака. При каталитическом разложении катиона триметилсульфония ионами гидроксила [47] и при соединении ионов аммония и цианат-ионов [48] участвуют ионы противоположных знаков, и скорости этих реакций в средах с различными диэлектрическими постоянными изменяются в согласии с теоретическими предсказаниями.

Отклонения от прямолинейной зависимости $\ln k$ от $1/D$ часто обнаруживаются при низких значениях диэлектрической постоянной. Это, повидимому, в значительной степени обусловлено тем, что растворитель рассматривается как однородная среда с определенной диэлектрической постоянной. Вероятно, в смеси воды с растворителем с низкой диэлектрической постоянной вокруг ионов группируются преимущественно молекулы воды. Поэтому диэлектрическая постоянная в непосредственной близости иона будет отличаться от среднего значения в растворе, которое определяется экспериментально. Пока раствор содержит большое количество воды, ошибка будет не очень велика. Но когда диэлектрическая постоянная сильно уменьшится в результате прибавления относительно большого количества растворителя с низкой диэлектрической постоянной, то разница в ее среднем значении в растворе и вокруг иона будет заметной. Наблюдаемые скорости реакций при низких диэлектрических постоянных должны, таким образом, соответствовать скоростям в средах с более высокой диэлектрической постоянной, как и было установлено экспериментально.

Энтропия активации. Многие реакции в растворе имеют малый фактор частоты A в уравнении $k = Ae^{-E_{\text{эксп.}}/RT}$. Это может быть обусловлено либо тем, что стандартная энтропия активации $\Delta S^{\ddagger}$ имеет относительно большое отрицательное значение, либо тем, что трансмиссионный коэфициент мал. Последнее, вероятно, справедливо во многих случаях, но здесь мы будем предполагать, что „медленная" реакция обусловлена отрицательной энтропией активации.

Как было отмечено в гл. I, малые значения фактора частоты должны наблюдаться при бимолекулярных реакциях между достаточно сложными молекулами, имеющими большое число степеней свободы; таким образом можно объяснить малые значения A порядка величины 10^{-5}. Но если одно из реагирующих веществ является простым ионом, то можно ожидать, что удельные скорости реакций, с точностью до множителя 10, будут совпадать со значениями, вычисленными на основании простой теории столкновений. Это действительно было установлено, например для реакций между ионами гидроксила, феноксила и бензоксила и галоидными алкилами [49].

Если происходит реакция между двумя ионами, то существенная часть изменения энтропии определяется электростатическими силами, которые обусловливают низкое или высокое значения фактора частоты в зависимости от того, противоположные или одинаковые заряды имеют ионы. Количественное соотношение между величиной и знаком зарядов и энтропией активации будет рассмотрено ниже.

Изменение энтропии при некотором обратимом процессе термодинамически может быть определено уравнением

$$\Delta S = \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_p, \quad (70)$$

и, следовательно, для теоретического определения $\Delta S^{\ddagger}$ необходимо знать производную от соответствующего изменения свободной энергии. Как было показано выше, более или менее полное теоретическое вычисление свободных энергий может быть сделано только для ионных растворов и то лишь для относительно низких концентраций.

Уравнение теории абсолютных скоростей реакции (см. гл. IV)

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/kT}, \quad (71)$$

где $\Delta F^{\ddagger}$ — стандартная свободная энергия активации на молекулу, можно переписать в форме

$$\ln k = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta F^{\ddagger}}{kT}, \quad (72)$$

причем трансмиссионный коэфициент принят равным единице. Сравнение уравнения Скэтчарда (56) с уравнением (72) дает

$$\Delta F^{\ddagger} = kT\left(\ln \frac{kT}{h} - \ln k_0\right) - \frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{r}\left(1 - \frac{1}{D}\right) - \frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{D} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}. \quad (73)$$

Три члена в правой части этого уравнения, которые мы обозначим соответственно через $\Delta F_0^{\ddagger}$, $\Delta F_D^{\ddagger}$ и $\Delta F_{\mu}^{\ddagger}$, можно интерпретировать следующим образом [50]: первый член $\Delta F_0^{\ddagger}$ представляет собой изменение свободной энергии при идеальной газовой реакции; второй $\Delta F_D^{\ddagger}$ — изменение свободной энергии, обусловленное диэлектрическим эффектом, и третий $\Delta F_{\mu}^{\ddagger}$ — изменение, вызванное дебай-гюккелевскими взаимодействиями ионов. Таким образом

$$\Delta F_0^{\ddagger} = kT\left(\ln \frac{kT}{h} - \ln k_0\right); \quad (74)$$

$$\Delta F_D^{\ddagger} = -\frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{r}\left(1 - \frac{1}{D}\right) \quad (75)$$

и

$$\Delta F_{\mu}^{\ddagger} = -\frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{D} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a}. \quad (76)$$

Диференцирование $\Delta F_D^{\ddagger}$ (75) по температуре дает

$$\Delta S_D^{\ddagger} = \frac{\mathcal{E}^2 z_A z_B}{rD^2}\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_p, \quad (77)$$

где $\Delta S_D^{\ddagger}$ — диэлектрическая часть энтропии активации при неизменной ионной крепости. Для водной среды D равно приблизительно 80

и $\partial \ln D/\partial T$ равно —0,0046. Если принять расстояние r равным около $2 \cdot 10^{-8}$ *см*, то, согласно уравнению (77),

$$\Delta S_D^{\ddagger} \approx -10 z_A z_B \text{ кал/градус на моль}. \quad (78)$$

Как было показано на стр. 402, величина $e(kT/h)e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$ эквивалентна фактору частоты A в уравнении $k = Ae^{-E/RT}$. Следовательно, для реакций между двумя ионами A и B в разбавленных водных растворах фактор A должен возрастать в $e^{10/R}$ раз, т. е. примерно в сто раз на каждую единицу величины $-z_A z_B$. Как видно из табл. 49 [51], эксперимент в общих чертах подтверждает это приближенное правило. Столбец, озаглавленный „Фактор энтропии", дает приближенные значения $e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$, ожидаемые согласно этому правилу. Последний столбец содержит данные, вычисленные из приближенных экспериментальных значений A при помощи приведенного выше соотношения между этой величиной и $e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$.

Таблица 49

Факторы энтропии в ионных реакциях

Реакция	$z_A z_B$	Фактор энтропии	$e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$ (опытные значения)
$Cr(H_2O)_6^{3+} + CNS^-$	—3	10^6	$\sim 10^6$
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$	—2	10^4	$2 \cdot 10^4$
$NH_4^+ + CNO^-$	—1	10^2	0,6
$RH^+ + Cl^-$	—1	10^2	0,8
$ClO^- + ClO_2^-$	1	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5C \vdots C \cdot COO^- + I_3^-$	1	10^{-2}	$7 \cdot 10^{-6}$
$CH_2Cl \cdot COO^- + S_2O_3^{2-}$	2	10^{-4}	$6 \cdot 10^{-7}$
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+}$	4	10^{-8}	$6 \cdot 10^{-6}$
$AsO_3^{3-} + TeO_4^{2-}$	6	10^{-12}	$\sim 10^{-7}$

Если предполагать, что среда остается неизменной, то диференцирование $\Delta F_{\mu}^{\ddagger}$ (76) по температуре дает следующее выражение для энтропии активации, обусловленной ионным взаимодействием

$$\Delta S_{\mu}^{\ddagger} = \frac{\Delta F_{\mu}^{\ddagger}}{T}\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} + \frac{1}{2}\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} + \frac{1}{2}\right). \quad (79)$$

Если пренебречь членом, содержащим изменение объема V раствора с температурой, и положить для воды $\partial \ln D/\partial \ln T = -1{,}37$ при 25° C,

то

$$\Delta S^{\ddagger}_{\mu} = -1,55\ \frac{\Delta F^{\ddagger}_{\mu}}{T}. \qquad (80)$$

Если в уравнении (76) пренебречь величиной $\varkappa a$, т. е. если считать раствор разбавленным, и подставить для $\varkappa$ значение, даваемое уравнением (48), то

$$\frac{\Delta F^{\ddagger}_{\mu}}{2,3RT} = -1,02 z_{\text{A}} z_{\text{B}} \sqrt{m} \qquad (81)$$

и

$$\frac{\Delta S^{\ddagger}_{\mu}}{2,3R} = 1,58 z_{\text{A}} z_{\text{B}} \sqrt{m}. \qquad (82)$$

Для среды с неизменной диэлектрической постоянной

$$\Delta S^{\ddagger} = \Delta S^{\ddagger}_{0} + \Delta S^{\ddagger}_{\mu}, \qquad (83)$$

так как $\Delta S^{\ddagger}_{D}$ равняется нулю. Таким образом,

$$\frac{\Delta S^{\ddagger} - \Delta S^{\ddagger}_{0}}{2,3R} = 1,58 z_{\text{A}} z_{\text{B}} \sqrt{m}. \qquad (84)$$

Следовательно, для не слишком концентрированных растворов зависимость $\Delta S^{\ddagger}/2,3R$ от $\sqrt{m}$ должна получиться линейной с угловым коэфициентом $1,58 z_{\text{A}} z_{\text{B}}$. Так как фактор частоты равен

$$e\left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S^{\ddagger}/R},$$

то $\lg A$ равняется $\Delta S^{\ddagger}/2,3R$ плюс некоторая константа. Следовательно, связь между $\lg A$ и $\sqrt{m}$ также должна быть линейной с тем же угловым коэфициентом. Эти выводы подтверждаются измерениями скорости реакции между ионом бромфеноловой голубой и ионом гидроксила в водном растворе [52].

Если диэлектрическая постоянная среды не изменяется с температурой, то из уравнения (77) следует, что $\Delta S^{\ddagger}_{D}$ равно нулю. Если полученные таким образом результаты экстраполировать к нулю ионной крепости, то $\Delta S^{\ddagger}_{\mu}$ также будет равно нулю. Тогда общая энтропия активации должна быть равна $\Delta S^{\ddagger}_{0}$, т. е. энтропии активации для идеальной реакции и, следовательно, не должна зависеть от неизменной величины диэлектрической постоянной среды. Эти предсказания были подтверждены экспериментально.

Теплота активации [53]. Если воспользоваться термодинамическим соотношением $\Delta H = \Delta F + T\Delta S$, то из уравнений (75) и (77) следует,

что для среды с постоянной ионной крепостью часть теплоты активации, обусловленная диэлектрическим эффектом, равна

$$\Delta H^{\ddagger}_{D} = -\frac{\varepsilon^2 z_{\text{A}} z_{\text{B}}}{rD} - \frac{\varepsilon^2 z_{\text{A}} z_{\text{B}}}{rD^2}\left(1 + T\frac{\partial D}{\partial T}\right). \qquad (85)$$

Если при неизменной ионной крепости среда изменяется так, что диэлектрическая постоянная остается не зависящей от температуры, т. е. если $\partial D/\partial T = 0$, то

$$(\Delta H^{\ddagger}_{D})_{D} = -\frac{\varepsilon^2 z_{\text{A}} z_{\text{B}}}{rD} + \frac{\varepsilon^2 z_{\text{A}} z_{\text{B}}}{rD^2}, \qquad (86)$$

и, следовательно,

$$\Delta H^{\ddagger}_{D} - (\Delta H^{\ddagger}_{D})_{D} = T\frac{\varepsilon^2 z_{\text{A}} z_{\text{B}}}{rD^2}\frac{\partial D}{\partial T}. \qquad (87)$$

Для реакций в растворе $\Delta H^{\ddagger}$ связано с энергией активации уравнением $E_{\text{эксп.}} = \Delta H^{\ddagger} + RT$ (ср. стр. 199), и, следовательно, уравнение (87) должно дать разницу между экспериментальными значениями энергии активации в среде с неизменным составом и в среде с неизменной диэлектрической постоянной. Это соотношение находится в согласии с результатом измерений для реакций превращения цианата аммония в мочевину в различных растворителях.

Из уравнения (76) легко видеть, что для среды с постоянным составом имеет место равенство

$$\Delta H^{\ddagger}_{\mu} = \Delta F^{\ddagger}_{\mu}\left[\frac{3}{2}\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} + \frac{1}{2}\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} + \frac{3}{2}\right], \qquad (88)$$

где $\Delta H^{\ddagger}_{\mu}$ означает ту часть теплоты активации, которая обусловлена ионным взаимодействием. Если, как и ранее, пренебречь членом $\partial \ln V/\partial \ln T$ и подставить приведенное выше значение для $\partial \ln D/\partial \ln T$, то уравнение (88) для водного раствора при 25° С примет вид

$$\Delta H^{\ddagger}_{\mu} = -0,55 \Delta F^{\ddagger}_{\mu} \qquad (89)$$

или, согласно уравнению (81),

$$\frac{\Delta H^{\ddagger}_{\mu}}{2,3RT} = 0,56 z_{\text{A}} z_{\text{B}} \sqrt{m}. \qquad (90)$$

Общая теплота активации $\Delta H^{\ddagger}$ представляет собой сумму следующих членов: $\Delta H^{\ddagger}_{0}$ — теплота активации идеальной реакции, $\Delta H^{\ddagger}_{D}$ — теплота, обусловленная диэлектрическим эффектом, и $\Delta H^{\ddagger}_{\mu}$ — теплота, рассмотренная выше. Для среды с неизменной диэлектрической постоянной величина $\Delta H^{\ddagger}_{D}$, согласно уравнению (86), постоянна; так как

$\Delta H_0^{\ddagger}$ также остается неизменной, то легко видеть, что

$$\Delta H^{\ddagger} = \text{const.} + \Delta H_{\mu}^{\ddagger} . \quad (91)$$

Из уравнений (90) и (91) следует, что для сред с неизменной диэлектрической постоянной зависимость экспериментальных значений энергии активации, равной $\Delta H^{\ddagger} + RT$, от корня квадратного из ионной крепости должна быть линейной, причем для водных растворов при 25° С угловой коэфициент должен равняться $2{,}3RT \cdot 0{,}56 z_A z_B$. Для неводных растворов линейная зависимость $E_{\text{эксп.}}$ от $\sqrt{m}$ должна сохраняться, но угловой коэфициент должен зависеть от природы растворителя. Теоретические выводы и в этом случае подтверждаются экспериментально.

Остается еще рассмотреть изменение величины $\Delta H^{\ddagger}$ как функции диэлектрической постоянной при ионной крепости, равной нулю. Если диэлектрическая постоянная поддерживается неизменной при изменении температуры, то $\Delta S_D^{\ddagger}$ равно нулю. Поэтому в этих условиях $\Delta H_D^{\ddagger}$ равно $\Delta F_D^{\ddagger}$. Далее, при ионной крепости, равной нулю, $\Delta H_{\mu}^{\ddagger}$ равно также нулю, и, следовательно

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_0^{\ddagger} + \Delta H_D^{\ddagger} + \Delta H_{\mu}^{\ddagger} = \quad (92)$$

$$= \Delta H_0^{\ddagger} + \Delta F_D^{\ddagger} , \quad (93)$$

откуда

$$\Delta H^{\ddagger} - \Delta H_0^{\ddagger} = -\frac{\varepsilon^2 z_A z_B}{r}\left(1 - \frac{1}{D}\right) . \quad (94)$$

Таким образом, экспериментальная энергия активации должна зависеть от диэлектрической постоянной среды по уравнению (94), что также было подтверждено опытными данными для изомеризации цианата аммония в смесях метиловый спирт — вода.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что, согласно уравнению (67), скорость реакции между двумя ионами одного знака при неизменной диэлектрической постоянной возрастает с увеличением ионной крепости и в то же время, согласно уравнению (90), энергия активации также возрастает при тех же условиях. Этот результат иллюстрирует основное положение теории абсолютных скоростей реакций, а именно, что скорость реакции определяется в первую очередь *свободной энергией*, но не теплотой активации (стр. 197). Как видно из уравнения (73), для реакции между ионами одного знака свободная энергия активации уменьшается с увеличением ионной крепости среды, и, следовательно, скорость реакции увеличивается. Увеличение энтропии превалирует над увеличением теплоты активации, и в результате свободная энергия уменьшается.

РЕАКЦИИ МЕЖДУ ИОНАМИ И НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Влияние ионной крепости и диэлектрической постоянной [54]. Если одна из реагирующих частиц, например В, является нейтральной молекулой, то ее заряд равен нулю, т. е. $z_B = 0$. Уравнение (56) тогда более не применимо, но, согласно уравнению (62), между $\ln k$ и $1/D$ существует линейная зависимость, причем угловой коэфициент должен быть равен

$$\frac{d \ln k}{d(1/D)} = \frac{\varepsilon^2 z_A^2}{2kT}\left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_{\ddagger}}\right) . \quad (95)$$

Ввиду того, что, как правило, $r_{\ddagger}$ больше, чем r_A, угловой коэфициент будет положителен, и поэтому скорость реакции между ионом и нейтральной молекулой должна уменьшаться с увеличением диэлектрической постоянной среды. Примерами подобного поведения могут служить реакции между галоидалкилами и гидроксилом [55] или ионами галоидов [56] и между водой и катионом сульфония [57].

Согласно уравнению (67), ионная крепость среды не влияет на реакцию между ионом и нейтральной молекулой. Однако, как будет видно из дальнейшего, этот вывод справедлив только для достаточно разбавленных растворов. При заметных концентрациях экспериментально была обнаружена определенная зависимость константы скорости от ионной крепости. Теоретические соотношения для этого случая могут быть выведены следующим образом.

Выражение для $\ln \alpha$, наряду с членами $\ln \beta$ и $\ln f$ [уравнения (55) и (52)] и неэлектростатическим членом $\Sigma\Phi/kT$, должно также содержать введенный Гюккелем [58] дополнительный электростатический член bm, который становится значительным при высоких концентрациях соли. В окончательном уравнении для удельной скорости реакции между ионом и нейтральной молекулой остальные электростатические члены исчезают, и из всех слагаемых, учитывающих ионную крепость среды, остается только член Гюккеля. Ввиду этого становится понятным, почему его необходимо учесть при исследовании концентрированных растворов. Полное выражение для $\ln \alpha_A$ реагирующего иона А теперь можно записать так [см. уравнения (58) и (60)]:

$$\ln \alpha_A = \frac{\varepsilon^2 z_A^2}{2 r_A kT}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\varepsilon^2 z_A^2}{2DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a} + b_A m + \frac{\Phi_A}{kT} . \quad (96)$$

Аналогичное выражение можно написать для коэфициента активности активированного комплекса, имеющего заряд, одинаковый с А.

Коэфициент активности нейтральной молекулы В можно получить, определив свободную энергию перехода незаряженной частицы из пара в среду с диэлектрической постоянной D_0, которая равна диэлектрической постоянной раствора, содержащего вещество В, но в котором еще отсутствуют ионы. Эта величина дается уравнением Кирквуда

да (25) с дополнением нeэлектростатических членов

$$\Delta F = -\frac{\mu_B^2}{r_B^3} \cdot \frac{D_0 - 1}{2D_0 + 1} + \frac{\Phi'_B}{kT}. \qquad (97)$$

Следующий шаг состоит в определении изменения свободной энергии в результате введения ионов в раствор неэлектролита. Эта величина дается приближенной формулой Дебая и Маколея [59], которая связывает свободную энергию этого процесса с изменением диэлектрической постоянной раствора, происходящим благодаря прибавлению неэлектролита

$$\Delta F = \frac{\mathcal{E}^2 \delta}{2D} \sum_i \frac{n_i z_i^2}{r_i}, \qquad (98)$$

где n_i — число ионов i-го вида в 1 *см*³, имеющих радиус r_i и значность z_i, а δ определяется уравнением

$$D = D_0 (1 - \delta n_B). \qquad (99)$$

Здесь D_0 — диэлектрическая постоянная чистого растворителя, а D — раствора, содержащего n_B молекул неэлектролита на 1 *см*³. Тогда коэфициент активности вещества В, получаемый при помощи соотношения $\Delta F = kT \ln \alpha_B$, будет равен

$$\ln \alpha_B = -\frac{1}{kT} \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \frac{D_0 - 1}{2D_0 + 1} + \frac{1}{kT} \cdot \frac{\mathcal{E}^2 \delta}{2D} \sum \frac{n_i z_i^2}{r_i}. \qquad (100)$$

Подставляя $\ln \alpha_A$ и $\ln \alpha_{\ddagger}$ из уравнения (96) и $\ln \alpha_B$ из уравнения (100) в уравнение (6), получаем

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{\mathcal{E}^2 z_A^2}{2kT} \left(\frac{1}{D} - 1\right)\left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_{\ddagger}}\right) - \frac{1}{kT} \cdot \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \cdot \frac{D_0 - 1}{2D_0 + 1} + $$
$$+ \left(b_A - b_{\ddagger} + \frac{\mathcal{E}^2 \delta}{DrkT}\right) m + \frac{\Sigma \Phi}{kT}, \qquad (101)$$

где r означает среднее значение r_i в уравнении (100). Дебай-гюккелевский член $\varkappa/(1 + \varkappa a)$ пропадает в силу предположения, что среднее расстояние между ионами при их наибольшем сближении одинаково как для ионов А, так и для активированного комплекса. Как видно из уравнения (101), при неизменной диэлектрической постоянной и значительных концентрациях $\lg k$ должен зависеть линейно от ионной крепости, в то время как в случае реакции между двумя ионами $\lg k$ выражался линейной функцией от корня квадратного из ионной крепости. Этот вывод подтверждается работами Бренстеда и Вин-Джонса [60] по гидролизу ацеталей ионами водорода.

Если кирквудовский и электростатический члены малы, то для среды с неизменной диэлектрической постоянной уравнение (101)

можно записать в форме:

$$\ln k = \ln k_D + bm, \qquad (102)$$

или

$$k = k_D e^{b\mu}, \qquad (103)$$

где b равно $b_A + b_M - b_{\ddagger}$, причем b_M является поправочным членом Дебая и Маколея $\mathcal{E}^2 \delta / DrkT$. Если bm мало, то при разложении экспоненциальной функции в ряд можно пренебречь членами, содержащими b в степени выше первой, и уравнение (103) преобразуется к виду:

$$k = k_D (1 + bm). \qquad (104)$$

При этих условиях линейная зависимость от m должна получиться не для $\ln k$, но для самой удельной скорости k. Это было действительно найдено при гидролизе этилен-ацеталя и других ацеталей и некоторых сложных эфиров, а также при гидрировании окиси этилена и при разложении диазоуксусного эфира [61].

Таблица 50

Влияние диэлектрической постоянной и ионной крепости на реакции различных типов

Тип реакции	Влияние увеличения		Примеры
	диэлектрической постоянной	ионной крепости	
I. Две дипольные молекулы, дающие полярный продукт реакции	Увеличение	Отсутствие влияния	$R_3N + RX$ $H_2O + RX$ Гидролиз эфиров
II. Два иона:			
а) одного знака . .	Увеличение	Увеличение	$OH^- +$ бромфеноловая голубая $BrAc^- + S_2O_3^{2-}$
б) с противоположными знаками .	Уменьшение	Увеличение	$OH^- + (CH_3)_3S^+$
III. Ион и нейтральная молекула . . .	Уменьшение	Увеличение	$OH^- + RX$ $OR^- + RX$ $X^- + RX$ $(CH_3)_2(C_4H_9)S^+ + H_2O$

Прежде чем перейти к рассмотрению других вопросов, касающихся реакций в растворе, целесообразно подвести итоги полученным результатам о влиянии диэлектрической постоянной и ионной крепости на реакции различных типов. Сделанные в этой главе теоретические выводы кратко изложены в табл. 50 [62].

ДЕНАТУРАЦИЯ ПРОТЕИНОВ [63]

Теплота и свободная энергия активации. Одно из наиболее интересных приложений теории абсолютных скоростей реакций связано с проблемами денатурации протеинов и дезактивации некоторых энзимов. Температурные коэфициенты этих реакций часто весьма велики и соответствуют энергиям активации в 100 *ккал* и выше. Несмотря на такие исключительно высокие значения, реакции протекают с заметными скоростями при обычных температурах. Экспериментальные энергии активации часто заметно зависят от pH и в некоторых случаях, как, например, при денатурации яичного альбумина концентрированным раствором мочевины, энергия активации несомненно получается отрицательной. Многие из этих кажущихся трудностей могут быть устранены путем определения свободных энергий активации реакции. Это можно сделать при помощи экспериментальных значений удельной скорости реакции (k) в сочетании с уравнением (71) теории абсолютных скоростей реакций.

Теплота активации $\Delta H^{\ddagger}$ может быть определена из графика зависимости $\ln k/(kT/h)$ от $1/T$ [ср. уравнение (158), стр. 197]. Зная $\Delta H^{\ddagger}$, можно получить значение $\Delta S^{\ddagger}$ при помощи обычного термодинамического соотношения. Полученные таким способом результаты для дезактивации дрожжевой инвертазы при различных pH при 50°C приведены в табл. 51 [64].

Таблица 51

Дезактивация инвертазы при 50° C

k, сек$^{-1}$	pH	$\Delta H^{\ddagger}$, *ккал*	$\Delta S^{\ddagger}$, *кал*/градус	$\Delta F^{\ddagger}$, *ккал*
$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	5,7	52,35	84,7	25,0
$50 \cdot 10^{-5}$	5,2	86,35	185,0	25,7
$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	4,0	110,35	262,5	25,5
$3{,}75 \cdot 10^{-5}$	3,0	74,35	152,4	24,4

Как видно из таблицы, несмотря на то, что $\Delta H^{\ddagger}$ изменяется в пределах от 52 до 110 *ккал*, свободная энергия активации остается почти постоянной. Нетрудно видеть, что исключительно высокие энергии активации в значительной степени компенсируются сильным возрастанием энтропии в процессе активации. В результате $\Delta F^{\ddagger}$ получается относительно малой величиной, и, следовательно, согласно теории абсолютных скоростей процессов, реакция будет протекать быстро при обычных температурах, несмотря на высокую энергию активации. Следует обратить внимание на тот факт, что при увеличении pH значения $\Delta H^{\ddagger}$ и $\Delta S^{\ddagger}$ проходят через максимум, соответ-

ствующий значению pH около 4,0. Этот вопрос более подробно будет рассмотрен ниже.

Еще одним примером реакций, в которых свободная энергия играет более существенную роль, чем теплота активации, являются реакции дезактивации и реактивации трипсина. Из опытных значений скорости при pH = 6,5 было найдено $\Delta H^{\ddagger} = 40$ *ккал* [65]. Но на основании измерений констант равновесия при pH = 2—3 значение ΔH для всей реакции оказалось равным 67,7 *ккал* [66]. Если отбросить возможность возрастания $\Delta H^{\ddagger}$ на 27,7 *ккал* только благодаря изменению pH, эти результаты означают, что энергия активации эндотермической реакции меньше, чем теплота, поглощенная в процессе реакции. В этом случае энергия активации обратной реакции, т. е. реактивации, должна быть отрицательной. Однако оказывается, наоборот, обратная реакция протекает медленнее, чем прямая, хотя $\Delta H^{\ddagger}$ последней много больше. Объяснение этих результатов заключается в том, что энтропия активации обратной реакции имеет большое отрицательное значение и поэтому $\Delta F^{\ddagger}$ составляет около 27 *ккал*, несмотря на отрицательное значение $\Delta H^{\ddagger}$.

Сочетание высокой теплоты активации с заметным увеличением энтропии, приводящее к значениям свободной энергии активации в пределах от 20 до 30 *ккал*, — довольно обычное явление при реакциях денатурации протеинов и дезактивации энзимов, особенно при значениях pH, соответствующих области наибольшей устойчивости. Это иллюстрируется данными для различных веществ, приведенными в табл. 52.

В то время как $\Delta H^{\ddagger}$ для реакции денатурации яичного альбумина при 25° C при pH = 5,0 — 7,7 составляет 130 *ккал*, в кислом растворе с pH = 1—1,7 это значение не превышает 35 *ккал*. При этом энтропия активации также соответственно меньше, и свободная энергия активации равна попрежнему около 24 *ккал*. Аналогичное положение было отмечено также для денатурации гемоглобина.

Таблица 52

Денатурация протеинов и дезактивация энзимов

Реагирующие вещества	Катализатор	pH	$\Delta H^{\ddagger}$, *ккал*	$\Delta S^{\ddagger}$, *кал*/градус	$\Delta F^{\ddagger}$, *ккал*
Яичный альбумин . .	Вода	5,0	132,1	315,7	25,4
Гемоглобин	Вода	6,8	76,3	152,0	24,5
Гемоглобин	3н. $(NH_4)_2SO_4$	6,76	119,8	275,8	25,2
Пепсин . .		6,44	55,6	113,3	21,9
Реннин . .		. . .	89,3	208,1	22,1
Трипсин . .		6,5	40,2	44,7	25,7

Роль энтропии активации. Считается, что высокие значения энтропии активации и их зависимость от pH обусловлены существованием солевых мостиков, которые образуются в натуральном протеине между кислотными и основными группами и которые разрываются при денатурации. При значении pH, соответствующем наибольшей устойчивости, число этих связей, вероятно, наибольшее, и протеин имеет очень компактную структуру. При нагревании или при прибавлении небольшого количества кислоты или щелочи мостики разрываются, и в результате разрыхления структуры энтропия должна значительно возрасти. Если некоторое разрыхление происходит уже в активированном состоянии, то энтропия активации возрастает, что и обнаруживается экспериментально. В очень кислых растворах в результате нейтрализации основных групп протеина солевые мостики будут разрываться спонтанно. При этих условиях энтропия активации для реакции денатурации, измеренная по влиянию температуры на скорость реакции, будет мала. Свободная энергия активации не сильно зависит от pH раствора, и, следовательно, $\Delta H^{\ddagger}$ изменяется в соответствии с изменением $\Delta S^{\ddagger}$. В общем случае нетрудно видеть, что $\Delta H^{\ddagger}$ и $\Delta S^{\ddagger}$ будут максимальными при том значении pH, которое соответствует наибольшей устойчивости протеина, и уменьшаются как при увеличении, так и при уменьшении pH. Это находится в согласии с данными табл. 51.

К этому вопросу можно подойти также с другой стороны. Можно предположить, что солевые мостики могут разрываться либо благодаря нейтрализации в результате изменения pH, либо благодаря поглощению энергии. В первом случае выделяющаяся теплота является теплотой нейтрализации и не сказывается на измеряемом значении $\Delta H^{\ddagger}$; во втором случае выделяющаяся теплота равняется разности между энергией связи солевого мостика и энергией образующейся затем связи между протеином и растворителем. Например, в водных растворах, особенно при наличии соли, взаимодействия между разорванными связями и растворителем нет, и, следовательно, значение $\Delta H^{\ddagger}$ будет велико, особенно вблизи значения pH, соответствующего наибольшей устойчивости протеина. В растворах мочевины, напротив, молекулы последней часто соединяются со свободными связями протеина, и если теплота, выделяющаяся при этом процессе, больше энергии солевых мостиков, то теплота активации будет отрицательной, как это иногда и наблюдается на опыте. Так как при этих условиях активированный комплекс имеет еще более компактную структуру, чем в натуральном протеине, то энтропия активации будет иметь большое отрицательное значение.

Представление о разрыве солевых и других связей, сопровождаемом возрастанием энтропии и соответствующим изменением теплового эффекта, не предполагает, что все мостики при своем разрыве способствуют увеличению энтропии. Если бы уже первые разорвавшиеся мостики обусловливали значительное разрыхление структуры и, следовательно, заметное увеличение энтропии, то свободная энергия активации была бы настолько мала, что реакция денатурации протекала бы исключительно быстро. Практически денатурация при этих условиях была бы спонтанным процессом, и натуральный протеин был бы неизвестен. Поэтому процесс активации, повидимому, состоит в разрыве тех мостиков, уничтожение которых не сопровождается значительным увеличением энтропии. Те мостики, разрыв которых действительно сильно увеличивает энтропию, разрываются спонтанно.

Отмеченный выше необычный факт, что при дезактивации трипсина ΔH полной реакции превосходит $\Delta H^{\ddagger}$ активации, означает, что после активации многие связи разрываются спонтанно. Большое положительное значение $T\Delta S^{\ddagger}$, вероятно, преобладает над соответствующим значением $\Delta H^{\ddagger}$, и, следовательно, эта стадия процесса денатурации будет протекать очень быстро. Таким образом, отсюда видно, что хотя при переходе от активированного состояния к конечному может происходить дальнейшее увеличение теплосодержания, как это действительно и наблюдается, свободная энергия может уменьшаться благодаря значительному увеличению энтропии *.

Выбор стандартных состояний. Как было установлено выше, при денатурации протеинов и дезактивации энзимов величины $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ и до некоторой степени $\Delta F^{\ddagger}$ изменяются с изменением pH раствора. Так как эти термодинамические величины отнесены к стандартным состояниям реагирующих веществ и активированного комплекса, то указанный факт может показаться несколько удивительным. Трудность заключается в том, что выбранные стандартные состояния являются переменными и отнесены к иону водорода, так как обычно по иему измеряется концентрация или активность в реагирующей системе. Константа скорости любой реакции при определенных температуре и давлении будет действительно постоянной в том случае, если в уравнение для скорости входят активности всех веществ, которые принимают участие в равновесии между начальным и активированным состояниями.

Это положение можно проиллюстрировать примером дезактивации пепсина. Из опытов в среде с постоянным pH было найдено, что скорость реакции пропорциональна концентрации пепсина и обратно пропорциональна пятой степени концентрации ионов водорода [67]. Это означает (ср. стр. 192), что активированный комплекс содержит на пять протонов меньше, чем нормальное состояние, и, следовательно, если не учитывать воду, равновесие можно представить уравнением

$$P \rightleftharpoons (P^{-5})^{\ddagger} + 5H^{+},$$

* Правильность этих теоретических рассуждений не зависит от возможной неточности приведенных экспериментальных данных.

где P — активный пепсин и $(P^{-5})^{\ddagger}$ — активированный комплекс, содержащий на пять протонов меньше, чем P. Согласно изложенному на стр. 389, скорость реакции (v) выражается уравнением

$$v = K^{\ddagger}\frac{a_{P}}{a^{5}_{H^+}}\frac{kT}{h}, \qquad (105)$$

где $K^{\ddagger}$ означает $K_0^{\ddagger}/a_{\ddagger}$. Если считать пепсин единственным реагирующим веществом, то удельная скорость равна

$$k' = \frac{K^{\ddagger}}{a^{5}_{H^+}}\cdot\frac{kT}{h}, \qquad (106)$$

т. е. получается так, будто удельная скорость обратно пропорциональна активности водородного иона. Однако, чтобы получить действительную константу, необходимо взять и пепсин и ионы водорода в их стандартных состояниях. Тогда удельная скорость будет равна

$$k = k'a^{5}_{H^+} = K^{\ddagger}\frac{kT}{h}. \qquad (107)$$

При помощи полученных таким образом значений удельной скорости можно вычислить обычным способом величины $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ и $\Delta F^{\ddagger}$, причем теперь они не будут зависеть от pH среды, если не считать посторонних влияний ионной крепости и диэлектрической постоянной.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ [68]

Влияние на энергию активации. Хорошо известно, что во многих простых реакциях с участием органических соединений, например в реакциях гидролиза, алкоголиза, этерификации, бромирования и т.д., введение заместителей в молекулу реагирующего вещества вызывает определенные изменения в скорости реакции, которые часто могут быть связаны с электронной структурой замещающей группы. Изменения удельной скорости иногда сопровождаются изменениями энергии активации. В тех случаях, когда заместитель находится вблизи той точки молекулы, в которой непосредственно происходит реакция, часто наблюдаются также изменения фактора частоты. В некоторых случаях наблюдается параллелизм в изменении этих двух величин [69], который в известном смысле аналогичен соотношению между теплотой и энтропией активации, установленному в других случаях [70]. Однако возможны случаи, когда изменения прочностей связей, вызываемые введением различных заместителей, заметно влияют на энергию активации и в то же время лишь незначительно изменяют колебательные частоты, связанные с суммами состояний в уравнении для абсолютной скорости реакции.

Влияние заместителей на энергию активации объяснить гораздо легче, чем их влияние на фактор частоты, и этот вопрос был исследован с различных точек зрения. Как было показано в гл. III, энергия активации реакции типа

$$X + YZ \rightarrow X\cdots Y\cdots Z \rightarrow XY + Z$$

зависит от четырех факторов: 1) от прочности связи между Y и Z, 2) от сил отталкивания между X и YZ, 3) от сил отталкивания между XY и Z и 4) от прочности связи между X и Y. Предположим, что при введении заместителя в молекулу YZ отталкивание между X и YZ уменьшается и притяжение между Y и Z увеличивается. Это может происходить, например, в том случае, если X представляет собой отрицательный ион или отрицательную часть дипольной молекулы, а заместитель увеличивает положительный заряд Y и отрицательный заряд Z, и таким образом:

$$X^{-} + \overset{+\delta}{Y} - \overset{-\delta}{Z} \rightarrow \overset{-\delta}{X} - \overset{+\delta}{Y} + Z^{-}.$$

В результате этого замещения четыре фактора, определяющие энергию активации, изменяются. Увеличение прочности связи Y — Z способствует увеличению энергии активации*. В то же время уменьшение отталкивания между X и YZ и между XY и Z, а также увеличение прочности связи X — Y, обусловленное уменьшением отталкивания между X и Y, способствуют понижению энергии активации. Увеличение последней может происходить таким образом вследствие превалирования эффекта притяжения реагирующего вещества X к YZ. На примере многих реакций экспериментально было показано, что направление влияния заместителя на энергию активации действительно можно предвидеть по его влиянию на энергию притяжения X к тому месту молекулы, в котором происходит реакция (см. также стр. 438).

В качестве примера можно привести реакцию образования солей четырехзамещенного аммония. В табл. 53 приведены энергии активации реакций между триэтиламином или пиридином, представляющим реагирующее вещество X, и иодистыми метилом, этилом или изопропилом, представляющими YZ, в растворе бензола. Таким образом,

$$\overset{-\delta}{R_3N} + \overset{+\delta}{R'} - \overset{-\delta}{I} \rightarrow \overset{+}{R_3N\cdot R'} + \overset{-}{I}.$$

Из таблицы видно, как увеличивается энергия активации с увеличением числа метильных групп, замещающих водород в иодистом метиле [71].

* В частном случае, когда Z выходит из реакции в виде иона, более важную роль играет ионный характер или степень ионизованности связи Y — Z, чем ее прочность.

Таблица 53

Энергии активации образования солей четырехзамещенного аммония

Амин	Иодированный углеводород	$E_{эксп.}$, *ккал*
Триэтиламин	Иодистый метил	9,7
	» этил	11,4
	» изопропил	17,1
Пиридин . .	» метил	14,3
	» этил	15,8
	» изопропил	18,0

Наблюдаемая закономерность объясняется положительным индуктивным (т. е. отталкивающим электроны) эффектом метильных групп. По мере того, как алкильные радикалы становятся более сложными, заряд атома углерода, притягивающего к себе основание, становится более отрицательным, т. е. менее положительным. Согласно вышеизложенному, это изменение сопровождается увеличением энергии активации.

Влияние отталкивания. При переходе от слабого основания пиридина к сильному основанию триэтиламину притяжение одного и того же иодистого алкила возрастает и, как было показано, энергия активации уменьшается. Влияние степени основности на энергию активации, которое связано с отрицательным зарядом атома азота, ясно видно из табл. 54, где приведены данные для реакции между иодистым метилом и различными замещенными диметиланилинами в растворе нитробензола. При данном порядке расположения заместителей увеличение отрицательного индуктивного эффекта и вызываемое этим постепенное ослабление основания сопровождается уменьшением отрицательного заряда азота и, следовательно, уменьшением притяжения иодистого алкила [72].

Таблица 54

Энергии активации для реакции между иодистым метилом и замещенными диметиланилинами

Заместитель	$E_{эксп.}$, *ккал*
п-OCH_3	11,7
п-CH_3	12,3
(H)	12,8
п-Br	13,7
п-Cl	13,9

Изменение отталкивания между X и YZ, происходящее благодаря изменению притяжения между Y и Z, вызванному заместителем в YZ, повидимому, играет важную роль в некоторых каталитических прототропных превращениях. Например, при прототропных превращениях

замещенных ацетофенонов

$$\underset{\substack{\| \\ O\,+\,H^+}}{CH_3\cdot C\cdot C_6H_4X} \longrightarrow \underset{\substack{\| \\ O\ldots H \\ +}}{H\ldots CH_2\cdot C\cdot C_6H_4X} \longrightarrow \underset{\substack{| \\ H^+\,+\,OH}}{CH_2 : C\cdot C_6H_4X}$$

энергии активации уменьшаются с возрастанием притяжения протона, играющего роль катализатора, несмотря на то, что в этом же направлении увеличивается прочность связи подвижного водородного атома [73]. Замещение в бензольном ядре, вообще говоря, следует тому же правилу, так как легкость, с которой отщепляется атом водорода, имеет лишь небольшое значение.

Подобное положение возникает также при гидролизе сложных эфиров, хотя в этом случае механизм становится более сложным. Щелочной и кислотный гидролиз можно представить следующим образом:

Щелочной гидролиз

$$\overset{\substack{O \\ \|}}{R-C-OR'} \quad \xrightarrow{-OH^-} \qquad OH^-\ \ H-OH$$

$$R-\underset{\substack{| \\ OH}}{\overset{\substack{\bar{O} \\ |}}{C}}-\underset{\substack{| \\ H}}{\overset{+}{O}R'} \longrightarrow R-\underset{\substack{| \\ OH}}{\overset{\substack{O \\ \|}}{C}} + R'OH$$

Кислотный гидролиз

$$\overset{\substack{O \\ \|}}{R-C-OR'} \quad \xrightarrow{-H^+} \qquad H-OH\ \ H^+$$

В обоих случаях заместитель в кислой группе эфира R влияет на энергию активации в одном и том же направлении [74], что указывает на одинаковую роль заряда атома углерода в карбонильной группе в обоих типах гидролиза. В щелочном гидролизе, где эффект меньше, этот атом углерода взаимодействует с заряженным ионом. При кислом гидролизе карбонильный атом углерода взаимодействует с незаряженной молекулой воды, а протон присоединяется к атому кислорода группы OR'. Отталкивание в обоих случаях, несомненно, различное, и поэтому энергия активации тоже различается на величину около 5—7 *ккал*, несмотря на то, что в обоих случаях образуются одинаковые связи. Принимая во внимание, что притяжение и отталкивание иона OH^- будет заметно больше, чем молекулы воды, можно составить следующую таблицу, показывающую изменение энергии активации, которое следует ожидать при введении в радикал R

сложного эфира группы, вызывающей отрицательный индуктивный эффект, например группы NO_2.

При сближении	Щелочной гидролиз	Кислотный гидролиз
1) OH^- и C (группы CO)	Заметное уменьшение	. . . .
2) H_2O и O (группы OR)	Увеличение	. . . .
3) H^+ и O (группы OR′)		Увеличение
4) H_2O и C (группы CO)		Уменьшение

В итоге следует ожидать, что влияние заместителя будет более значительным при щелочном, чем при кислотном гидролизе. Это находится в согласии с тем фактом, что влияние заместителей, как известно, гораздо заметнее при щелочном гидролизе. При кислотном гидролизе, когда в группу R вводится заместитель, эффект (4), вероятно, значительнее эффекта (3), и, следовательно, если заместитель вызывает отрицательный индуктивный эффект, то можно предвидеть небольшое уменьшение энергии активации.

Влияние прочности или ионного характера связи. Если притяжение между X и Y относительно мало, т. е. если отталкивание велико, то энергия активации уже не будет определяться в первую очередь энергией отталкивания между X и YZ. В этом случае главную роль будут играть прочность или степень ионизованности связи Y — Z. Это можно проиллюстрировать данными табл. 53.

Как было показано, энергия активации увеличивается при уменьшении притяжения между атомом азота амина и атомом углерода алкильной группы при введении в последнюю метильной группы. Легко видеть, что если в качестве галоидопроизводного рассматривается иодистый изопропил и притяжение мало, то энергия активации почти одинакова как для реакции с пиридином, так и с триэтиламином. В то время как разница энергий активации при взаимодействии этих двух оснований с иодистым метилом в бензольном растворе составляет 4,6 *ккал*, при взаимодействии с иодистым изопропилом эта разница составляет меньше 1,0 *ккал*. Аналогичные результаты были получены в растворе нитробензола, где разница в энергиях активации для тех же двух оснований и иодистого изопропила составляет около 0,7 *ккал*.

В общих чертах можно видеть, что если отталкивание между X и YZ относительно велико, то для растяжения связи YZ требуется меньше энергии, чем для приближения X к Y. Два возможных активированных комплекса можно представить следующим образом:

X—Y—Z

для первого случая, когда X сближается с Y, и

X ------ Y ------ Z

для второго случая, когда связь Y — Z растягивается. Потенциальная энергия последней конфигурации меньше, чем первой. В рассматриваемых реакциях атом или радикал Z отходит в виде иона, и поэтому вероятно, что ионный характер связи Y — Z имеет большее значение, чем ее прочность.

В тех случаях, когда для растяжения связи Y — Z требуется меньше энергии, чем для приближения X к Y, влияние заместителей на скорость реакции будет зависеть от их влияния на прочность или на степень ионизованности связи Y — Z. Как было показано на стр. 429, введение групп, которые упрочняют эту связь или уменьшают ее ионный характер, увеличивает энергию активации. Поэтому при таких условиях влияние заместителей будет противоположно наблюдаемому в тех случаях, когда отталкивание между X и YZ является доминирующим фактором. Наличие такого эффекта можно видеть из табл. 55, в которой приведены данные для алкоголиза хлористых ацилов и хлористых триарилметилов в растворе метилового спирта [75].

Таблица 55

Энергии активации реакций алкоголиза

Хлористый ацил	$E_{эксп}$, *ккал*	Хлористый триарилметил	$E_{эксп}$, *ккал*
п-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$	11,10	(*п*-$NO_2 \cdot C_6H_5)_3C \cdot Cl$	16,71
п-$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$	13,85	(*п*-$Cl \cdot C_6H_5)_3C \cdot Cl$	13,48
$C_6 \cdot H_5 \cdot CO \cdot Cl$	14,40	$(C_6 \cdot H_5)_3 \cdot C \cdot Cl$	13,42
п-$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$	18,65	(*п*-$CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C \cdot Cl$	12,45

При алкоголизе хлористого ацила введение в его молекулу отрицательной (т. е. притягивающей электроны) группы уменьшает отталкивание гидроксила приближающейся молекулы спирта, в то время как влияние этой группы на степень ионизованности хлора заметно меньше. Уменьшение энергии активации показывает, что изменение отталкивания является наиболее существенным. Однако в других реакциях влияние заместителей имеет противоположное направление, и энергия активации уменьшается с увеличением ионного характера связи C — Cl. Разница между этими случаями, повидимому, обусловлена бóльшим положительным зарядом у карбонильного атома углерода, чем у атома углерода хлористого трифенилметила, что в свою очередь объясняется влиянием атома кислорода, с которым соединен первый из них. Притяжение сближающихся групп в первом случае больше, а во втором случае меньше. Таким образом, согласно вышеизложенному, в реакции с хлористым ацилом энергия активации будет определяться измене-

нием энергии отталкивания, в то время как в реакциях с хлористым трифенилметилом определяющим фактором будет являться изменение прочности или — более правильно — степени ионизованности связи C — Cl.

Взаимодействие между галоидными алкилами и ионами гидроксила или алкоксила представляет собой интересный пример промежуточного типа, в котором эффекты отталкивания и прочности связи, повидимому, компенсируют друг друга. Например, если в реакции

$$R\cdot Cl + OH^- \rightarrow R\cdot OH + Cl^-$$

в качестве R служат поочередно радикалы метил, этил и изопропил, то при условии, что доминирующую роль играет отталкивание, энергия активации должна увеличиваться (ср. стр. 429). Но если определяющим фактором является ионный характер связи C — Cl, то изменение энергии активации будет происходить в противоположном направлении. Как видно из табл. 56, для ряда реакций этого типа энергия активации остается почти неизменной для приведенных галоидопроизводных [76].

Таблица 56

Энергии активации реакций галоидных алкилов

Реакция	R=метил, *ккал*	R=этил, *ккал*	R=изопропил, *ккал*
$R\cdot Cl + OH^-$	. .	23,00	23,00
$R\cdot Br + OH^-$	. .	21,00	21,70
$R\cdot I + C_6H_5O^-$	22,12	22,00	22,10
$R\cdot I + C_6H_5\cdot CH_2\cdot O^-$	20,57	21,86	21,41

Если бы в качестве реагирующего вещества вместо отрицательного иона была вода, то эффект отталкивания был бы больше, так как ион сильнее притягивается к атому углерода галоидного алкила, чем нейтральная молекула воды. В то время как в реакциях с ионами гидроксила два рассматриваемых фактора, именно — отталкивание между реагирующими веществами и степень ионизованности связи C — Cl, почти точно взаимно компенсируются, в реакции типа

$$R\cdot Cl + H_2O = R\cdot OH + HCl$$

изменение ионного характера связи C — Cl должно превалировать и определять направление изменения энергии активации.

Увеличение в радикале R числа метильных групп, т. е. увеличение положительного индуктивного эффекта, должно вызвать увеличение степени ионизованности связи C — Cl и, следовательно, уменьшение энергии активации реакции галоидного алкила с водой. Это находится в согласии с экспериментом, так как галоидные изопропил и трет.-бутил намного легче гидролизуются водой, чем соответствующие галоидные

метил- и этилпроизводные [77]. Результаты, представленные в табл. 55, показывают, что реакция между хлористым триарилметилом, т. е. замещенным хлористым алкилом, и спиртом, т. е. замещенной водой, определяется прочностью связи, что находится в согласии со сделанными выводами.

Изложенная здесь точка зрения по существу аналогична взглядам Юза и Ингольда [78], высказанным по поводу реакций типа

$$X + YZ = XY + Z,$$

где X — нуклеофильное реагирующее вещество*. Было предложено два возможных механизма этой реакции. Первый, обозначаемый авторами через S_N2, является бимолекулярным и протекает по схеме

$$X + YZ \rightarrow X \cdots Y \cdots Z \rightarrow XY + Z,$$

в то время как второй S_N1 — мономолекулярный, в котором наиболее медленной стадией является ионизация YZ вследствие разрыва связи Y — Z, т. е.

$$YZ \rightarrow Y^+ + Z^-,$$

вслед за которой происходит быстрая реакция

$$X + Y^+ \rightarrow X - Y^+.$$

Были обнаружены промежуточные случаи и найдены примеры, в которых переход от типа S_N2 к S_N1 происходит при увеличении числа замещающих алкильных групп, например при гидролизе галоидных алкилов. Очевидно, две схемы Юза и Ингольда аналогичны двум рассмотренным выше случаям. Для реакции типа S_N2 энергия отталкивания является главным фактором, в то время как для реакции типа S_N1 энергия активации определяется степенью ионизованности связи Y — Z. Поэтому доводы, высказанные в пользу одной точки зрения, одновременно могут быть отнесены и к другой.

Энергия активации и дипольный момент. Можно ожидать, что в реакциях, в которых энергия активации непосредственно зависит от способности замещающих групп притягивать или отталкивать электроны, должна существовать некоторая зависимость между энергией активации и дипольным моментом или другими электрическими свойствами заместителя. Уотерс [79] и Ватсон с сотрудниками [80] предложили выразить эту зависимость в виде уравнения

$$E = E_0 - c(\mu + b\mu^2), \qquad (108)$$

где E_0 — энергия активации данной реакции с незамещенной молекулой и E — для случая замещенной молекулы; μ — дипольный момент замещающей группы, b и c — постоянные. Было найдено, что это вы-

* Нуклеофильным реагирующим веществом называется такое, которое либо отдает свои электроны другому, либо при их помощи образует с ним связь. Основания и восстановители имеют нуклеофильный характер.

ражение хорошо оправдывается для мета-заместителей при прототропном превращении ацетофенона, катализируемом кислотой, при щелочном гидролизе бензойных сложных эфиров и при бензоилировании аминогруппы ароматических аминов.

В некоторых случаях, для которых измерения были сделаны только при одной температуре, аналогичное соотношение было найдено между $\ln k$ и μ. Если фактор частоты остается постоянным для ряда реакций, то это эквивалентно определенному соотношению между энергией активации и дипольным моментом заместителя [81].

Так как дипольный момент является векторной величиной, то невозможно дать удовлетворительное соотношение между ним и энергией активации, если не принять во внимание направление, в котором действует дипольный момент. Было предложено [82] вместо μ рассматривать электростатический потенциал, обусловленный замещающей группой в точке, где находится тот атом углерода, к которому приближается реагирующая частица. Если r — расстояние между атомом углерода и (точечным) диполем заместителя и θ — угол между линией, соединяющей их направлением диполя, то электрический потенциал диполя, являющийся мерой работы, которую надо затратить, чтобы единицу заряда перенести из бесконечности в точку, где находится атом углерода, будет равен

$$\phi = \frac{\mu}{r^2}\cos\theta. \qquad (109)$$

Если полученный таким образом электростатический потенциал нанести на график как функцию от энергии активации для реакций щелочного гидролиза замещенных бензойных эфиров, бензоилирования замещенных аминов и образования солей четырехзамещенного аммония, то получается почти прямая линия. Угловой коэфициент этой прямой для первой реакции почти точно равен величине заряда одного моля ионов гидроксила, откуда можно заключить, что изменение энергии активации почти целиком объясняется работой, необходимой для переноса иона гидроксила в ту точку поля диполя заместителя, в которой происходит реакция. Во многих случаях подобное соотношение существует также между потенциалом и логарифмом удельной скорости реакции. Это наблюдается, например, при этерификации замещенных бензойных кислот, катализируемой ионом водорода, при гидролизе замещенных галоидных бензилов и при реакции последних с иодистым калием. Если фактор частоты приблизительно одинаков для всех реакций данного типа, что весьма вероятно, то это означает наличие линейного соотношения также и между ϕ и E.

В некоторых реакциях поведение орто- и пара-замещенных составляет исключение. В последнем случае это может быть отнесено за счет зависящего от времени электромерного эффекта, который не сказывается на дипольном моменте, так как существует только в активированном комплексе. Другим нарушающим фактором является мезомерный эффект, который отражается на измеренном дипольном моменте и

часто изменяется под влиянием других групп в бензольном кольце [83]. Аномалии в случае орто-замещенных много раз обсуждались, но вопрос до сих пор остается неясным [84].

Скорости *орто-*, *мета-* и *пара-*замещения [85]. Известно, что в результате положительного индуктивного и резонансного (электромерного) эффектов, которые вызывает заместитель в бензольном кольце, электронная плотность у *о-* и *п-*атомов углерода больше, чем у *м-*атомов. Вследствие этого электрофильные вещества будут стремиться вступить в реакцию в *о-* и *п-*положениях легче, чем в *м-*положении. При некоторых простых предположениях, пользуясь данными об относительных количествах *о-*, *м-* и *п-*изомеров продуктов реакции, получаемых при нитровании, было вычислено распределение зарядов, а отсюда и дипольный момент молекулы. Аналогично этому при обратном расчете можно определить относительные количества *о-*, *м-* и *п-*нитросоединений на основании известного дипольного момента.

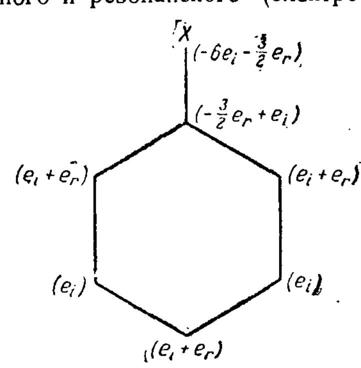


Рис. 110. Распределение зарядов в замещенном бензоле (*Ри* и *Эйринг*).

При таких расчетах необходимо сделать следующие вполне правдоподобные предположения: 1) благодаря индуктивному эффекту заместитель X индуцирует на шести атомах углерода бензольного кольца равные заряды e_i; 2) общий индуцированный заряд $6e_i$ уравновешивается эквивалентным зарядом $-6e_i$ на заместителе X; 3) резонансный эффект вызывает появление заряда e_r на каждом из двух *о-* и на одном *п-*атоме углерода, но не изменяет заряда в *м-*положении; 4) общий резонансный заряд $3e_r$ сбалансирован зарядами $-\frac{3}{2}e_r$ на замещающей группе X и $-\frac{3}{2}e_r$ на связанном с ней атоме углерода. Подобное распределение зарядов представлено на рис. 110.

Так как заряд e_i равен e_m*, т. е. заряду *м-*положения, то можно написать

$$e_o = e_p = e_m + e_r, \qquad (110)$$

где $e_m = e_i$ и

$$e_1 = e_m - \frac{3}{2}(e_p - e_m), \qquad (111)$$

$$e_x = -6e_m - \frac{3}{2}(e_p - e_m), \qquad (112)$$

* В математических формулах латинские индексы m и p означают соответственно „мета“ и „пара“. (*Прим. ред.*)

где e_x и e_1 — заряды на заместителе X и на соединенном с ним атоме углерода соответственно.

Когда электрофильное реагирующее вещество с эффективным зарядом e_n приближается к атому углерода Y, являющемуся центром реакции, то энергия электростатического взаимодействия равна $e_y e_n/rD$, где e_y — заряд атома углерода, r — расстояние между зарядами и D — диэлектрическая постоянная разделяющей их среды.

Обозначим через $\Delta F^{\ddagger}$ свободную энергию активации реакции в отсутствии электростатического эффекта; естественно предположить, что в результате притяжения между зарядами e_n и e_y свободная энергия активации уменьшается* и становится равной $\Delta F^{\ddagger} + e_y e_n/rD$, где r и D теперь относятся к активированному состоянию. Имеется ряд указаний, что в реакции нитрования непосредственно реагирующей частицей является ион NO_2^+ и, следовательно, заряд e_n может быть принят равным элементарному заряду, т. е. $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Так как в активированном состоянии ион NO_2^+ должен подойти очень близко к атому углерода, с которым он вступает в реакцию, значение r не будет сильно отличаться от обычного расстояния $C—NO_2$. Последнее равно 1,46 Å, но для r можно принять значение 1,6 Å, так как в активированном комплексе расстояния между атомами обычно приблизительно на 10% больше, чем равновесные.

Наконец, необходимо рассмотреть значение диэлектрической постоянной среды, разделяющей заряды. Очевидно, вследствие очень сильного сближения зарядов в активированном состоянии, D не может быть принято равным диэлектрической постоянной среды. Это подтверждается тем, что отношение количеств *о*-, *м*- и *п*-форм, получающихся при нитровании, вообще не зависит от природы растворителя [86]. Так как в активированном комплексе в пространстве между зарядом реагирующей молекулы и зарядом атома углерода отсутствует какое-либо вещество, то естественно D принять равной единице.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, удельная скорость выражается уравнением

$$k_y = \frac{kT}{h} e^{-(\Delta F^{\ddagger} - e_y e_n/rD)/kT}, \tag{113}$$

причем трансмиссионный коэфициент принят равным единице. Для того чтобы воспользоваться этим уравнением, необходимо ближе рассмотреть $\Delta F^{\ddagger}$, т. е. свободную энергию активации в отсутствии электростатических эффектов. Естественно предположить, что для нитрования или другой реакции замещения в бензоле заряд e_y представляет собой разность между значениями заряда на атоме углерода в присутствии и в отсутствии группы X, и поэтому для самого бензола e_y равняется нулю. Тогда можно написать

$$k_{\rm H} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/kT}, \tag{114}$$

* Свободная энергия действительно уменьшается, несмотря на положительный знак, так как в данном примере e_n положительно, а e_y — отрицательно.

где $k_{\rm H}$ — удельная скорость нитрования по любому атому углерода в незамещенном бензоле. Из уравнений (113) и (114) для отношения удельных скоростей для любого атома углерода получается

$$\frac{k_y}{k_{\rm H}} e^{-e_y e_n/rDkT}. \tag{115}$$

Так как рассматриваемая молекула C_6H_5X имеет два *о*-, два *м*- и одно *п*-положение, в то время как бензол имеет шесть тождественных положений, то отношения действительных скоростей (v) *о*-, *м*- и *п*-замещения в одинаковых условиях к скорости замещения самого бензола равны соответственно:

$$\frac{v_o}{v_{\rm H}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{k_o}{k_{\rm H}} = \frac{1}{3} e^{-e_o e_n/rDkT}, \tag{116а}$$

$$\frac{v_m}{v_{\rm H}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{k_m}{k_{\rm H}} = \frac{1}{3} e^{-e_m e_n/rDkT}, \tag{116б}$$

$$\frac{v_p}{v_{\rm H}} = \frac{1}{6} \cdot \frac{k_p}{k_{\rm H}} = \frac{1}{6} e^{-e_p e_n/rDkT}. \tag{116в}$$

Отношение $v_o/v_{\rm H}$ дает отношение количества пронитрованного в *о*-положении вещества C_6H_5X к количеству пронитрованного бензола в конкурирующей реакции. Пусть $a_{\rm X}$ и $a_{\rm H}$ представляют собой общие количества продукта реакции нитрования C_6H_5X (в *о*-, *м*- и *п*-положениях) и бензола соответственно, полученные за определенное время, и пусть x_o — доля *о*-формы по отношению ко всему выходу при нитровании C_6H_5X. Тогда можно написать

$$\frac{v_o}{v_{\rm H}} = x_o \frac{a_{\rm X}}{a_{\rm H}}; \tag{117}$$

согласно (116а) и (117),

$$\frac{k_o}{k_{\rm H}} = 3x_o \frac{a_{\rm X}}{a_{\rm H}} = e^{-e_o e_n/rDkT}. \tag{118}$$

Аналогично для реакций в *м*- и *п*-положениях

$$\frac{k_m}{k_{\rm H}} = 3x_m \frac{a_{\rm X}}{a_{\rm H}} = e^{-e_m e_n/rDkT} \tag{119а}$$

и

$$\frac{k_p}{k_{\rm H}} = 6x_p \frac{a_{\rm X}}{a_{\rm H}} = e^{-e_p e_n/rDkT}. \tag{119б}$$

Отсюда следует, что если известны доли каждой из *о*-, *м*- и *п*-форм, образующихся при нитровании C_6H_5X (т. е. x_o, x_m и x_p), и отношения количеств продуктов конкурирующих реакций нитрования C_6H_5X и бензола, т. е. $a_{\rm X}/a_{\rm H}$, то возможно вычислить e_o, e_m и e_p. Отсюда при помощи уравнений (110), (111) и (112) можно оценить значения индивидуальных зарядов, обусловленных индукцией e_i и резонансом e_r,

и, следовательно, определить полное распределение заряда в молекуле C_6H_5X (ср. рис. 110).

Точность найденного таким образом распределения зарядов можно проверить путем вычисления дипольного момента молекулы C_6H_5X. Если r_x — расстояние между X и ближайшим атомом углерода и r_b — расстояние от последнего до центра бензольного кольца O (рис. 111), то дипольный момент будет равен

$$\mu = e_x(r_x + r_b) + e_1 r_b + 2e_o\left(\frac{1}{2}r_b\right) - 2e_m\left(\frac{1}{2}r_b\right) - e_p r_b, \qquad (120)$$

где первый и второй члены дают долю, вносимую группой X и соседним к ней атомом углерода, а остальные представляют собой моменты в направлении оси X — C_6H_5, обусловленные зарядами двух *о*-, двух *м*- и одного *п*-атомов углерода соответственно. Приведение подобных членов в уравнение (120) дает

$$\mu = e_x(r_b + r_x) + (e_1 - e_m)r_b, \qquad (121)$$

и, следовательно, дипольный момент может быть просто вычислен, если известны заряды e_x, e_1 и e_m и междуатомные расстояния.

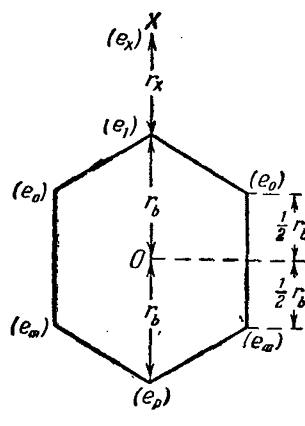


Рис. 111. Вычисление дипольного момента замещенного бензола на основании распределения зарядов (*Ри* и *Эйринг*).

Известны только два вещества, а именно толуол и этилбензоат, для которых было проведено конкурирующее нитрование в присутствии бензола и для которых с достаточной точностью были определены количества *м*-изомеров продуктов нитрования. Однако имеется много примеров, когда выделялись такие ничтожные количества *м*-замещенных, что степень замещения в этом положении принималась равной нулю. Это представляется не вполне точным, и можно думать, что в некоторых случаях было получено 0,3% *м*-изомера [87]. В дальнейшем при расчетах везде принимается значение 0,2%*.

Распределение заряда для некоторых веществ, полученное при помощи уравнений (118), (119а) и (119б), и соответствующие дипольные моменты, вычисленные по уравнению (121), приведены в табл. 57. Как было указано выше, вычисления основываются на измерениях скоростей нитрования и количеств нитросоединений, получаемых при конкурирующем нитровании в смесях с бензолом.

* Во многих случаях отмечалось, что в пределах экспериментальной ошибки в 0,2% выход *м*-изомера равнялся нулю. Приведенное в тексте значение 0,2% выбрано произвольно, чтобы получить удовлетворительные результаты.

Таблица 57

Распределение заряда в производных бензола (в единицах 10^{-10} CGSE)

	X = CH_3	$CO \cdot OC_2H_5$	F	Cl	Br	I
e_o	(—0,0491)	(0,0776)	(0,0363)	(0,0473)	(0,0446)	(0,0194)
e_m	—0,0128	0,0649	0,0933	0,115	0,116	0,0909
e_p	—0,0532	0,0950	0,0035	0,0271	0,0305	0,0065
e_1	0,0478	0,0198	0,181	0,247	0,244	0,218
e_x	0,137	—0,430	—0,473	0,558	—0,568	—0,419
μ (выч.)	0,48	—1,31*	—1,20	—1,54	—1,68	—1,27D
μ (набл.)	0,44	—1,91	—1,45	—1,55	—1,53	—1,30D

Следует отметить, что для e_o и e_p получены различные значения, в то время как простая теория требует их равенства. Эта теория, однако, пренебрегает близостью атома углерода, с которым непосредственно соединен заместитель X. При вычислении дипольного момента значение $e_i + e_r$ принималось равным e_p. Если эту сумму положить равной e_o, то результаты отличаются от приведенных в табл. 57 не более, чем на 5%.

Для тех веществ, для которых не было проведено конкурирующего нитрования в смесях с бензолом, распределение заряда все же возможно определить другим способом. Если уравнение (119б) разделить на уравнение (119а), то получится

$$2\frac{x_p}{x_m} = e^{-(e_p - e_m)e_n/rDkT} \qquad (122)$$

или

$$kT \ln \frac{2x_p}{x_m} = -\frac{(e_p - e_m)e_n}{rD}. \qquad (123)$$

Следовательно, если удастся получить каким-либо другим способом значение e_m, то e_p можно вычислить по известному отношению количеств *п*- и *м*-изомеров продуктов нитрования. Например, можно предположить, что в монозамещенном бензоле дипольный момент, обусловленный индуктивным эффектом, равен моменту соответствующего третичного алифатического соединения $\mu_{ал}$ [88]. Тогда

$$\mu_{ал.} = -6e_i(r_b + r_x) = -6e_м(r_b + r_x), \qquad (124)$$

откуда легко можно определить e_m. Вычисленные таким способом распределения зарядов и дипольные моменты приведены в табл. 58.

* Разница между вычисленными и наблюденными значениями здесь обусловлена тем, что примененный метод позволяет вычислить дипольный момент только той связи, которая примыкает к бензольному кольцу. Если принять во внимание всю эфирную группу, как это сделано в табл. 58, то согласие получается более полным.

Таблица 58

Распределение заряда в производных бензола
(в единицах 10^{-10} CGSE)

	$X = NO_2$	COOH	$CO \cdot OCH_3$	$CO \cdot OC_2H_5$	CH_2Cl	$CHCl_2$	CCl_3*
e_o	(0,263)	(0,0594)	(0,1062)	(0,1125)	(0,083)	(0,122)	(0,118)
e_m	(0,191)	0,0411	0,0929	0,101	0,114	0,117	0,0876
e_p	0,248	0,0871	0,123	0,131	0,070	0,104	0,0892
e_1	0,105	—0,0342	0,0473	0,0562	0,180	0,136	0,0900
e_x	—1,23	—0,316	—0,603	—0,653	—0,617	—0,683	—0,524
μ(выч.)	—3,63	—1,02	—1,83	—1,98	—1,69	—1,95	—1,41D
μ(набл.)	—3,81	—1,00	—1,86	—1,91	—1,82	—2,04	—2,11D

Вычисление относительных количеств замещенных продуктов реакций. Так как дипольные моменты монозамещенных бензола могут быть вычислены с большой точностью, если известны моменты соответствующих третичных бутиловых соединений, т. е. $\mu_{ал}$, и отношения количеств *о*-, *м*- и *п*-изомеров, получаемых при нитровании, то, очевидно, вычисления могут быть проведены и в обратном порядке. Подстановка значений e_1 и e_x из уравнений (111) и (112) в уравнение (121) дает

$$\mu_{ap} = -6e_m(r_b + r_x) - \frac{3}{2}(e_p - e_m) \cdot (r_x + 2r_b). \tag{125}$$

Следовательно, если известны $\mu_{ал}$ и μ_{ap}, то можно вычислить e_p и e_m при помощи уравнений (124) и (125). Зная эти величины, можно непосредственно определить x_p/x_m при помощи уравнения (122). Аналогичное уравнение, в котором e_o заменено на e_m, дает отношение x_o/x_m, и таким образом можно определить отношения *о*-, *м*- и *п*-форм.

Если сделать предположение, что e_p и e_o имеют одинаковые значения, как это вытекает из простой теории, то, очевидно, *о*- и *п*-изомеры получатся в одинаковом количестве. Но, как указывалось выше, такое предположение является неверным вследствие наличия взаимодействия между *о*-атомом углерода и соседним с ним атомом углерода, который непосредственно соединен с заместителем X.

Правильное значение e_o, которым следует пользоваться при расчетах, получается из эмпирического соотношения

$$e_o = e_p + \frac{e_1 - e_p}{15}. \tag{126}$$

Это дает для e_o значения, очень близкие к приведенным в табл. 57 и 58. Таким способом были вычислены отношения количеств *о*-, *м*- и *п*-форм, ожидаемые при нитровании нитро-, хлор-, бром- и иод-бензолов.

* Эти результаты основаны на значении $\mu_{ал}$ для метилхлороформа, чем можно объяснить неудовлетворительные значения $\mu_{выч}$.

Результаты находятся в хорошем согласии с наблюденными значениями, что и следовало ожидать, так как при обратном расчете получились достаточно точные значения дипольных моментов.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПАРАМЕТРОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Общие положения [89]. В общем случае влияние внешних параметров, как, например, изменение заместителя, можно рассматривать с иной точки зрения.

Согласно теории абсолютных скоростей реакции

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}. \tag{127}$$

Следовательно, при постоянной температуре можно написать

$$\ln k = \text{const.} - \frac{\Delta F^{\ddagger}}{RT}, \tag{128}$$

причем трансмиссионный коэфициент предполагается постоянным. Это уравнение можно написать в форме*:

$$d \ln k = -\frac{1}{RT}\left[\frac{\partial(\Delta F^{\ddagger})}{\partial \chi}\right]_T d\chi, \tag{129}$$

где χ — некоторый непрерывный параметр, представляющий собой, например, давление или напряженность электрического поля, причем предполагается, что производная $\partial(\Delta F^{\ddagger})/\partial\chi$ остается постоянной в пределах изменения параметра χ. Если величину $\partial(\Delta F^{\ddagger})/\partial\chi$, отражающую влияние χ на свободную энергию активации, заменить для сокращения через $g^{\ddagger}$, то, интегрируя уравнение (129), получим

$$\ln k = \text{const.} - \frac{g^{\ddagger}}{RT}\chi. \tag{130}$$

Влияние заместителей. Представим себе группу реакций, обозначенную индексом А, различающихся только наличием различных заместителей, но все стадии которых по существу одинаковы. При этом параметр χ, который может представлять собой, например, потенциал электростатического поля в реакционном центре, может принимать ряд частных значений $\chi_1^A, \chi_2^A, \chi_3^A, \ldots, \chi_i^A$ и т. д. Тогда для реакции типа А уравнение (130) может быть написано в форме:

$$\ln k_i^A = \text{const.} - \frac{g_A^{\ddagger}}{RT}\chi_i^A. \tag{131}$$

Рассмотрим другую группу реакций В и предположим, что при введении заместителей происходят те же изменения, что и в предыдущем случае. Соответствующей формой уравнения (130) будет являться

* В уравнения (129)—(133), (135) и (136) внесены исправления в соответствии с оригинальными статьями — см. [89]. *(Прим. ред.)*

следующее уравнение:

$$\ln k_i^{B} = \text{const.} - \frac{g_{B}^{\ddagger}}{RT}\chi_i^{B}. \tag{132}$$

Если две группы реакций не очень сильно различаются по типу, например обе зависят от приближения иона или полярной части молекулы одного знака, то отношение χ_i^{A}/χ_i^{B} будет приблизительно одинаковым для всех заместителей, и во многих случаях, конечно, может почти точно равняться единице. Обозначая это отношение через C, из уравнений (131) и (132) получим

$$\ln k_i^{A} = C\frac{g_{A}^{\ddagger}}{g_{B}^{\ddagger}}\ln k_i^{B} + \text{const.}^{*} \tag{133}$$

Если действительно оправдывается предположение о том, что реакции А и В по существу аналогичны, то влияние параметра χ^{A} на свободную энергию активации реакций типа А (т. е. величина $g_{A}^{\ddagger}$) будет находиться в определенном отношении к влиянию χ^{B} на свободную энергию активации реакций типа В. В этом случае отношение $g_{A}^{\ddagger}/g_{B}^{\ddagger}$ может быть принято за константу, и уравнение (133) запишется в виде:

$$\lg k_i^{A} = x\lg k_i^{B} + \text{const.}, \tag{134}$$

где коэфициент x для данных двух групп реакций остается постоянным. Это уравнение устанавливает связь между влиянием ряда заместителей на скорость данной реакции А и влиянием тех же заместителей на скорость соответствующей реакции В.

Константы скорости и константы равновесия. Вместо того чтобы сравнивать влияние заместителей на две реакции, можно сделать сравнение их влияния на скорость данной реакции и на константу равновесия соответствующего процесса. Для иллюстрации можно сравнить изменение удельной скорости реакции [90]

$$R\cdot CO\cdot OCH_3 + N(CH_3)_3 \rightarrow R\cdot CO\cdot O^- + N(CH_3)_4^+,$$

обусловленное изменением заместителя R, с влиянием того же заместителя на константу равновесия системы

$$R\cdot CO\cdot OH + H_2O \rightleftharpoons R\cdot CO\cdot O^- + H_3O^+,$$

т. е. на константу диссоциации кислоты $R\cdot CO\cdot OH$. Изменение константы равновесия K в зависимости от параметра χ может быть представлено уравнением, аналогичным уравнению (132):

$$\ln K_i^{B} = \text{const.} - \frac{g_{B}}{RT}\chi_i^{B}, \tag{135}$$

* Величина, обозначенная в уравнении (133) через „const.", содержит отношение $g_{A}^{\ddagger}/g_{B}^{\ddagger}$. *(Прим. ред.)*

где g_{B} теперь равно значению $\partial(\Delta F_i)/\partial T$ при равновесии, причем ΔF_i — стандартная свободная энергия суммарной реакции при равновесии, т. е. в данном случае реакции ионизации кислоты. Предполагая попрежнему, что отношение χ_i^{A}/χ_i^{B} для данного заместителя i является постоянным, из уравнений (131) и (135) легко получить

$$\ln k_i^{A} = C\frac{g_{A}^{\ddagger}}{g_{B}}\ln K_i^{B} + \text{const.}^{*} \tag{136}$$

Если отношение $g_{A}^{\ddagger}/g_{B}$ постоянно, т. е. если изменение свободной энергии активации при переходе от одного заместителя к другому составляет определенную долю соответствующего изменения свободной энергии аналогичной реакции при равновесии, то, как и прежде,

$$\lg k_i^{A} = x\lg K_i^{B} + \text{const.} \tag{137}$$

Вполне аналогичным образом можно сопоставить влияние заместителей на константы равновесия двух групп реакций. При этом получается уравнение

$$\lg K_i^{A} = x\lg K_i^{B} + \text{const.} \tag{138}$$

Экспериментальное подтверждение уравнений (134), (137) и (138) можно найти в опубликованных данных [91]. Тэйлор [92], Брэнстед и Педерсен [93] предложили эмпирические уравнения, устанавливающие связь между удельной скоростью k_i реакции, катализируемой кислотой или основанием, и константой диссоциации K_i кислоты или основания. Эти уравнения имеют вид, аналогичный уравнению (137), а именно

$$k_i = GK_i^{x}, \tag{139}$$

где G и x — постоянные для ряда кислотных или основных катализаторов данной реакции.

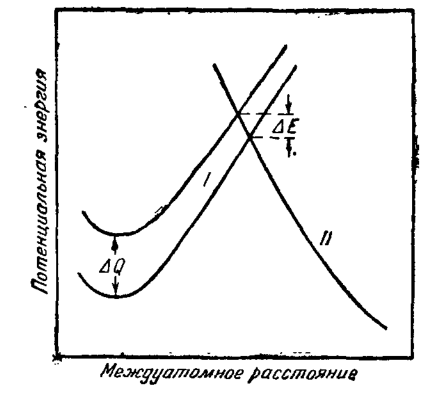


Рис. 112. Кривые потенциальной энергии для реакции, в которой заместитель изменяет кривую I, но не изменяет кривую II.

Соотношение между энтропией активации и энтропией реакции. Вопрос о связи между удельной скоростью реакции и константой равновесия может быть рассмотрен с несколько иной точки зрения, которая приводит к интересным результатам.

Как было показано в гл. III, для ряда аналогичных реакций изменение энергии активации, например при переходе от одного заместителя к

* Величина, обозначенная в уравнении (136) через „const.", содержит отношение $g_{A}^{\ddagger}/g_{B}$. *(Прим ред.)*

другому, составляет определенную часть от изменения теплоты реакции. Это рассматривалось как следствие того обстоятельства, что кривая диссоциации I на рис. 46 (стр. 148) остается без изменения, в то время как кривая отталкивания II перемещается вертикально без изменения формы. Аналогичный результат получается, если заместитель оставляет кривую II без изменения, но изменяет положение кривой I, как показано на рис. 112. Это может происходить в том случае, если заместитель влияет на прочность или ионный характер той связи, разрыв которой определяет скорость реакции. Легко видеть, что и в этом случае изменение энергии активации ΔE для ряда аналогичных реакций будет составлять определенную долю от изменения теплоты реакции ΔQ.

Рассмотрим две аналогичные реакции, для которых константы скорости обозначим через k_1 и k_2. Согласно теории абсолютных скоростей реакций можно написать:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{(\Delta S_1^{\ddagger} - \Delta S_2^{\ddagger})/R}\, e^{-(\Delta H_1^{\ddagger} - \Delta H_2^{\ddagger})/RT} \qquad (140)$$

или

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta S_1^{\ddagger} - \Delta S_2^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H_1^{\ddagger} - \Delta H_2^{\ddagger}}{RT}, \qquad (141)$$

причем предполагается, что трансмиссионные коэфициенты в обоих случаях одинаковы. Для соответствующего равновесного процесса константы равновесия связаны между собою аналогичным уравнением

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta S_1 - \Delta S_2}{R} - \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT}, \qquad (142)$$

где ΔS и ΔH теперь означают изменения стандартной энтропии и теплосодержания соответственно. Согласно уравнению (139), имеем

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = x \ln \frac{K_1}{K_2}, \qquad (143)$$

и, следовательно, из уравнений (141) и (142) вытекает

$$\frac{\Delta S_1^{\ddagger} - \Delta S_2^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H_1^{\ddagger} - \Delta H_2^{\ddagger}}{RT} = x\frac{\Delta S_1 - \Delta S_2}{R} - x\frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT}. \qquad (144)$$

Если переход от первого заместителя ко второму обусловливает одинаковые изменения как теплоты реакции равновесного процесса, так и теплоты той реакции, скорость которой измеряется, то разность $\Delta H_1 - \Delta H_2$ можно считать равной изменению теплоты последней. Как установлено выше, изменение теплоты активации, т. е. $\Delta H_1^{\ddagger} - \Delta H_2^{\ddagger}$, должно составлять определенную долю от этой величины [94]. Если предполагать, что эта доля равна коэфициенту x в уравнениях (139) и (143), т. е.

$$\Delta H_1^{\ddagger} - \Delta H_2^{\ddagger} = x(\Delta H_1 - \Delta H_2), \qquad (145)$$

то уравнение (144) приводится к следующему:

$$\Delta S_1^{\ddagger} - \Delta S_2^{\ddagger} = x(\Delta S_1 - \Delta S_2). \qquad (146)$$

Таким образом, изменение энтропии активации для ряда реакций должно составлять определенную долю от соответствующего изменения стандартной энтропии соответствующего равновесного процесса.

Уравнение (146) было подтверждено экспериментальными данными для реакции иодирования ацетона в присутствии различных кислот в качестве катализаторов. В табл. 59 индекс 1 относится к иону водорода (H_3O^+), индекс 2 — к кислоте, указанной в первом столбце; ΔS означает энтропию диссоциации соответствующих кислот [95].

Таблица 59

Соотношение между изменением энтропии активации и изменением стандартной энтропии полной реакции

Катализатор	$\Delta S^{\ddagger}$	ΔS	$\Delta S_1^{\ddagger} - \Delta S_2^{\ddagger}$	$\Delta S_1 - \Delta S_2$	x
H_3O^+	10,4	0			....
$CH_3 \cdot COOH$	24,2	30,1	13,8	30,1	0,46
$C_2H_5 \cdot COOH$	26,7	30,9	16,3	30,9	0,53
$CH_2Cl \cdot COOH$	21,2	25,1	10,8	25,1	0,43
$CHCl_2 \cdot COOH$	16,9	(13,0)	6,5	(13,0)	(0,50)

Эти результаты находятся в приближенном согласии с уравнением (146). Энтропия ионизации дихлоруксусной кислоты, взятая в скобки, оценена на основе предположения, что $x = 0{,}5$.

Влияние давления на скорость реакции [96]. Давление является важным переменным параметром, влияние которого на скорость реакции можно учесть при помощи уравнения (130).

Свободная энергия активации $\Delta F^{\ddagger}$ равняется $F^{\ddagger} - F_i$, где $F^{\ddagger}$ означает свободную энергию в активированном, а F_i — в начальном состоянии. Подстановка $\Delta F^{\ddagger}$ в уравнение (128) и дифференцирование по давлению при постоянной температуре дают

$$\frac{d \ln k}{dp} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial F_i}{\partial p} - \frac{\partial F^{\ddagger}}{\partial p}\right)_T. \qquad (147)$$

Из термодинамики известно, что $\partial F/\partial p$ равняется молярному объему и, следовательно, уравнение (147) можно написать так:

$$\frac{d \ln k}{dp} = \frac{V_i - V^{\ddagger}}{RT} = \frac{-\Delta V^{\ddagger}}{RT}. \qquad (148)$$

Для бимолекулярной реакции можно предполагать, что активированный комплекс имеет меньший объем, чем сумма объемов реагирующих молекул, так как в комплексе они до некоторой степени ассоциированы. Это означает, что $V_i > V^{\ddagger}$, и, следовательно, с увеличением давления скорость реакции должна возрастать.

Измерения для ряда бимолекулярных реакций подтверждают этот вывод [97]. А именно, если реакция является „нормальной“ (ср. стр. 17), т. е. если она имеет небольшое положительное значение $\Delta S^{\ddagger}$, как, например, реакция между этилатом натрия и иодистым этилом или гидролиз монохлорацетата натрия гидроокисью натрия, то увеличение скорости с возрастанием давления относительно мало (рис. 113). Для так называемых „медленных реакций“, имеющих большое отрицательное значение $\Delta S^{\ddagger}$, куда, например, относятся образование солей четырехзамещенного аммония или этерификация этилового спирта уксусным ангидридом, влияние давления более заметно. Если активированный комплекс имеет значительно меньшую энтропию, чем исходные вещества, как в случае медленных реакций, то он, вероятно, имеет более компактную структуру, чем в случае нормальной реакции. Отсюда следует, что величина $V_i - V^{\ddagger}$ будет больше для медленных реакций, чем для нормальных, и потому увеличение скорости реакции с возрастанием давления в первом случае будет значительнее, чем во втором.

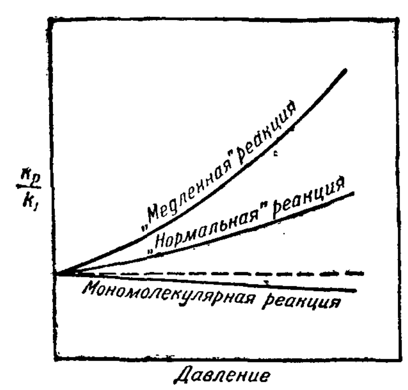


Рис. 113. Зависимость от давления отношения удельной скорости (k_p) при давлении p к удельной скорости (k_1) при давлении в 1 *атм (Перрин).*

Эти представления о связи между энтропией активации и влиянием давления можно распространить и на мономолекулярные реакции. Так как последние, однако, обычно сопровождаются увеличением энтропии, то увеличение давления либо будет оказывать незначительное влияние на реакцию, либо будет даже уменьшать ее скорость. Наблюдения над разложением хлористого фенилбензилметилаллиламмония показывают, что при увеличении давления до 3 000 *атм* происходит уменьшение скорости в полтора раза. Интересно отметить, что скорость обратной (бимолекулярной) реакции при том же увеличении давления возрастает в пять раз, а на основе вычислений, учитывающих влияние давления на прямую (мономолекулярную) реакцию и на константу равновесия, увеличение скорости обратной реакции получается в 6,5 раза.

Как было отмечено выше (стр. 403), имеется основание считать, что активированный комплекс в реакциях типа Меншуткина подобен

соли четырехзамещенного аммония. Поэтому приближенно можно принять, что для реакции этого типа $V^{\ddagger}$ совпадает с объемом, занимаемым продуктами реакции, и поэтому в грубом приближении $V_i - V^{\ddagger}$ равняется уменьшению объема при образовании соли четырехзамещенного аммония. Для реакции между пиридином и иодистым этилом или иодистым изопропилом уменьшение объема на моль продуктов реакции составляет 54,3 *см*^{3} и 55,1 *см*^{3} соответственно. Если предположить, что эти значения равны $V_i - V^{\ddagger}$, то для $d \ln k/dp$ получается соответственно $2{,}22 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}25 \cdot 10^{-3}$ на одну атмосферу при экспериментальных значениях $0{,}69 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}75 \cdot 10^{-3}$.

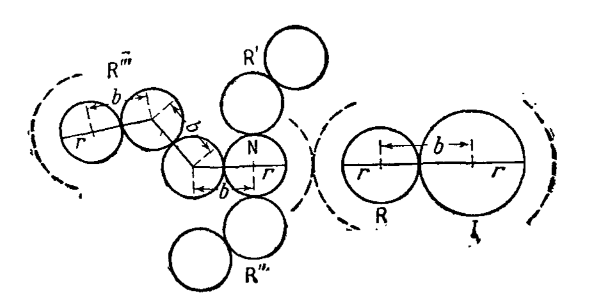


Рис. 114. Наибольшее сближение третичного амина R'R''R'''N к иодистому алкилу R·I перед образованием активированного комплекса.

К вопросу о влиянии давления на скорость реакции можно подойти еще с другой стороны [98]. Если площадь поперечного сечения реагирующих молекул при образовании активированного комплекса считать постоянной, то изменение объема $\Delta V^{\ddagger}$ будет пропорционально изменению их общей длины. Рассмотрим, например, бимолекулярную реакцию между третичным амином R'R''R'''N и иодистым алкилом R·I. Относительное расположение молекул при их наибольшем сближении перед образованием активированного комплекса представлено на рис. 114. Пунктирные кривые описаны радиусом, определяющим наименьшее расстояние, на которое могут сблизиться два несвязанных атома. Расстояние от „внешней поверхности“ атомов, обозначенных непрерывными окружностями, до пунктирных кривых, принято равным 0,5 Å. Когда образуется активированное состояние, атом N и группа R приходят в соприкосновение, и, следовательно, общая длина двух молекул уменьшается на величину $\Delta l = 1$ Å. Ввиду сделанного предположения о неизменности поперечного сечения молекул отсюда следует, что

$$\Delta V^{\ddagger} = -\frac{\Delta l}{\Sigma l} \Sigma V, \tag{149}$$

где ΣV равняется сумме молекулярных объемов двух исходных веществ, Δl равняется 1 Å, а Σl (в ангстремах) определяется равенством

$$\Sigma l = \Sigma b + \Sigma r + 2. \qquad (150)$$

Здесь Σb — сумма длин всех связей реагирующих молекул, начиная от их краев, наиболее удаленных от непосредственно реагирующих групп или атомов, и кончая этими группами (атомами); Σr — сумма ковалентных или ионных радиусов крайних и реагирующих атомов или ионов. Дополнительный член 2 Å обусловлен тем, что длина каждой из молекул с каждого конца на 0,5 Å больше, чем определяемая „внешней поверхностью“ крайних атомов, что показано на рис. 114 пунктирными кривыми.

Из уравнений (149) и (150) получаем

$$\Delta V^{\ddagger}; \quad -\frac{\Sigma V}{\Sigma b + \Sigma r + 2}\,. \qquad (151)$$

В случае мономолекулярных реакций можно считать, что активированное состояние образуется при условии, что связь, разрывающаяся при реакции, увеличивает свою длину на 10% по отношению к обычной длине (ср. стр. 438). В предположении неизменности поперечного

Таблица 60

Увеличение объема при активации

Реакция	Пределы изменения давления, *атм*	$\Delta V^{\ddagger}$, *см*³	
		вычислено	наблюдено
Разложение бромистого фенилбензилметилаллиламмония	от 1 до 3 000	3,5*	3,4
Пиридин и иодистый метил	от 1 до 3 000	—15,8	—16,3
Пиридин и бромистый цетил	от 1 до 1 000	—12,3	—12,5
Уксусный ангидрид и этиловый спирт	от 1 до 1 000	—13,3	—14,0
Этоксил-ионы и иодистый этил	от 1 до 3 000	—11	—4
Щелочной гидролиз ионов хлорацетата	от 1 до 3 000	—8	—6
Щелочное омыление:			
Этилацетата	от 250 до 500	—11	— 5,5
Этил-*о*-метил-циннамата	от 1 до 500	—12,3	—13
Этилбензоата	от 1 до 1 500	—10,7	—13,6
Этил-*о*-метилоксибензоата	от 1 до 1 500	—13,7	—13

* Предположено, что разрывается связь N — CH_3; для другой связи N — R это значение равнялось бы 2,7 *см*³.

сечения молекулы отсюда следует

$$\Delta V^{\ddagger} = \frac{0{,}1 b^{\ddagger}}{\Sigma l} V, \qquad (152)$$

где $b^{\ddagger}$ — длина разрываемой связи, V — молярный объем исходных веществ, Σl — эффективная длина молекулы, определяемая равенством

$$\Sigma l = \Sigma b + r_1 + r_2 + 1. \qquad (153)$$

Здесь Σb — сумма длин связей в цепи, содержащей активированную связь, r_1 и r_2 — ковалентные радиусы двух крайних атомов. Дополнительный член 1 Å учитывает то обстоятельство, что кажущаяся длина молекулы с каждого конца на 0,5 Å больше, чем длина, определяемая „внешней поверхностью“ крайних атомов.

Значения $\Delta V^{\ddagger}$, вычисленные при помощи уравнений (151) и (152), приведены в табл. 60. Соответствующие экспериментальные значения $\Delta V^{\ddagger}$ были получены при помощи уравнения (148) на основе измерений удельных скоростей реакций при различных давлениях [99].

Совпадение между вычисленными и наблюденными значениями в целом получается удовлетворительное. Таким образом, вышеприведенные правила можно рассматривать как первый шаг в теоретическом определении влияния давления на скорость реакций в растворе.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ [100]

Реакции обмена галоидами. Если сделать предположение, что для реакций обмена галоидами общего типа

$$X^- + R \cdot Y \rightarrow R \cdot X + Y^-,$$

происходящих в растворе, в активированном состоянии имеется лишь незначительная или вовсе не имеется резонансной энергии, то энергию активации этих реакций можно вычислить по методу, описанному на стр. 145.

Энергия взаимодействия между R и Y, изображенная на рис. 115 в виде кривой диссоциации I, вычислена по формуле Морзе для связи C — Y*. Аналогичным образом смещение кривой отталкивания II по отношению к уровню II′ взято на основании кривой Морзе для связи C — X. Рассто-

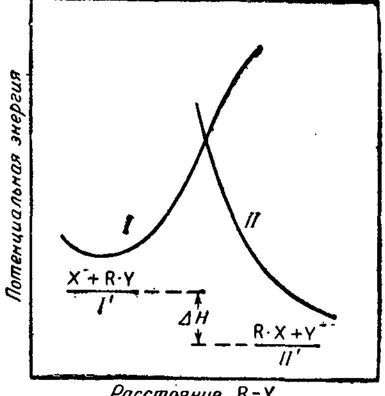


Рис. 115. Кривые потенциальной энергии для реакции $X^- + R \cdot Y \rightarrow RX + Y^-$.

* Кривая Морзе для связи C — Y, получаемая из спектроскопических данных, дает энергию диссоциации на атомы C и Y, в то время как в рассматриваемом случае, вероятно, требуется энергия диссоциации на ионы.

яние от уровня I′ до кривой I определяется отчасти энергией взаимодействия E_m иона X^- и гомеополярной молекулы $R\cdot Y$, а отчасти энергией E_s, необходимой для отделения иона X^- от окружающих его молекул растворителя.

Значение E_m для X^- и $R\cdot Y$ выражается равенством

$$E_m = \gamma_{X,R} + \delta_{X,R} + \eta_X, \quad (154)$$

где

$$\gamma_{X,R} = \frac{\mathcal{E}\mu_{C-Y}}{(r_{C-Y}+\Delta)^2} \quad (155)$$

представляет собой энергию электростатического взаимодействия заряда $\mathcal{E}$ иона X^- и диполя связи $C-Y$, имеющего момент μ_{C-Y}; r_{C-Y} — расстояние между центральным атомом углерода и Y, а Δ — расстояние между атомом углерода и точкой, в которой сосредоточен диполь; Δ можно принять равным радиусу атома углерода, а именно: 0,77Å. Энергия поляризации атома углерода в поле заряда иона X^- равна

$$\delta_{X,R} = -\frac{\alpha}{2}\cdot\frac{\mathcal{E}^2}{(r_{X-C})^4}, \quad (156)$$

где α — поляризуемость атома углерода, равная $9{,}3\cdot 10^{-25}$ *см*³, и r_{X-C} — расстояние между ионом X^- и центральным атомом углерода. Наконец, η_X представляет собой энергию неэлектростатического отталкивания, определяемую по аналогии с силами отталкивания в кристаллах выражением вида $be^{-r/\rho}$, где b и ρ имеют те же значения, что и соответствующие члены в уравнении (56) гл. III.

Вычисление энергии взаимодействия E_s между ионом и окружающими его молекулами растворителя упрощается, если приближенно учитывать только одну молекулу растворителя и предположить, что и к этому случаю применимо уравнение, аналогичное уравнению (154), а именно

$$E_s = \gamma_s + \delta_s + \eta_s. \quad (157)$$

Таким образом, теперь имеется в принципе все необходимое, чтобы определить форму и положение кривой I.

Форма кривой II определяется соответствующим значением суммы $E_m + E_s$, которое можно получить аналогичным путем, а ее положение над уровнем II′, как уже указывалось, вычисляется по формуле Морзе. Расстояние между уровнями I′ и II′ равно теплоте реакции. Для рассматриваемых реакций обмена галоидами его можно считать очень малым или равным нулю.

Применяя этот метод, Огг и Поляньи [101] вычислили наименьшее значение энергии в точке пересечения кривых I и II, и оно было принято равным энергии активации соответствующей реакции обмена. Полученные результаты для $E_{вычисл.}$ приведены в табл. 61 во втором столбце. Рядом приведены некоторые средние экспериментальные значения ($E_{набл.}$), которые до некоторой степени зависят от природы группы R, хотя влияние последней и не очень велико.

Последовательность изменения вычисленных энергий активаций такая же, как и последовательность изменения экспериментальных значений, однако между ними имеется постоянная разность—около 8 *ккал*. Помимо других причин, эта разность может быть обусловлена пренебрежением резонансной энергией в активированном состоянии. Если бы это было верно, то резонансная энергия должна была бы равняться 8 *ккал*. Как было показано в гл. V (стр. 253), для реакций рацемизации и инверсии в газовой фазе, которые подобны рассматриваемым реакциям, необходимо затратить заметную энергию для расположения трех валентностей углерода в активированном комплексе в одной плоскости. Аналогичная затрата энергии, вероятно, требуется также и в реакциях обмена галоидами в растворе, но в вышеприведенных расчетах она не принималась во внимание. Если учесть эту энергию, то разница между наблюденными и вычисленными энергиями активации будет еще больше, чем в табл. 61.

Таблица 61

Вычисленные и наблюденные энергии активации для реакции обмена галоидами

Реакции	$E_{вычисл.}$, *ккал*	$E_{набл.}$, *ккал*
$F^- + R\cdot F$	39	....
$Cl^- + R\cdot Cl$	31	22
$Br^- + R\cdot Br$	28	19
$I^- + R\cdot I$	25	17
$I^- + R\cdot F$	31	23
$I^- + R\cdot Cl$	28	22
$I^- + R\cdot Br$	26	18

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VIII

1. W. F. K. Wynne-Jones, H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 493 (1935); A. E. Stearn, H. Eyring, ibid. **5**, 113 (1937); K. J. Laidler, H. Eyring, Ann. New York Acad. Sci. **39**, 303 (1940).
2. J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. **102**, 109 (1922); **115**, 337 (1925).
3. N. Bjerrum, ibid. **108**, 82 (1924).
4. O. Dimroth, Ann. **377**, 127 (1910).
5. H. Eyring, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1472 (1930); см. также E. A. Moelwyn-Hughes, „Kinetics of Reactions in Solution", Oxford University Press, 1933.
6. Eyring, Daniels — ссылка 5.
7. H. Eyring, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1486 (1930).
8. D. F. Smith, ibid. **49**, 43 (1927).
9. J. Horiuti, Z. Elektrochem. **39**, 22 (1933).
10. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc. **31**, 875 (1935).
11. M. G. Evans, M. Polanyi, ibid. **32**, 1333 (1936); R. P. Bell, ibid. **33**, 496 (1937); **35**, 324 (1939); Ann. Rep. Chem. Soc. **36**, 82 (1939).
12. Обзор и литературу см. R. P. Bell, Ann. Rep. Chem. Soc. **36**, 82 (1939).

13. J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **51**, 66 (1929).
14. F. London, Z. physik. Chem. **B**, **11**, 221 (1930).
15. G. Scatchard, Chem. Rev. **8**, 321 (1931).
16. J. H. Hildebrand, S. E. Wood, J. Chem. Phys. **1**, 817 (1933).
17. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. **148**, **A**, 304 (1935); G. S. Rushbrooke, ibid. **166**, **A**, 294 (1938); J. G. Kirkwood, J. Phys. Chem. **43**, 94 (1939).
18. Ср. Kirkwood — ссылка 17.
19. M. Richardson, F. G. Soper, J. Chem. Soc. 1873 (1929).
20. S. Glasstone, ibid. 723 (1936).
21. Данные по Меншуткину: N. Menschutkin, Z. physik. Chem. **6**, 41 (1890); F. G. Soper, E. Williams, J. Chem. Soc. 2297 (1931).
22. E. D. Hughes, C. K. Ingold, ibid. 244 (1935).
23. F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc. **56**, 571 (1935).
24. A. von Hemptinne, A. Bekaert, Z. physik. Chem. **28**, 225 (1895).
25. Wynne-Jones, Eyring — ссылка 1.
26. H. Essex, O. Gelorimini, J. Am. Chem. Soc. **48**, 882 (1926).
27. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **2**, 351 (1934).
28. Сводку см. A. R. Martin, Trans. Far. Soc. **33**, 191 (1937).
29. Laidler, Eyring — ссылка 1; см. также Stearn, Eyring — ссылка 1.
30. Г. Мухин, Р. Гинзберг, Моисеева, Укр. Хем. Ж. **2**, 136 (1926); см. Chem. Zentr. **2**, 2376 (1926).
31. E. D. Hughes, J. Chem. Soc. 255 (1935).
32. H. S. Harned, N. M. T. Samaras, J. Am. Chem. Soc. **54**, 9 (1932).
33. R. A. Fairclough, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 538 (1937).
34. Меншуткин — ссылка 21.
35. G. Scatchard, J. Am. Chem. **52**, 52 (1930).
36. J. A. Christiansen, Z. physik. Chem. **113**, 35 (1924).
37. Laidler, Eyring — ссылка 1.
38. M. Born, Z. Physik **1**, 45 (1920).
39. Обзор см. V. K. La Mer, Chem. Rev. **10**, 179 (1932); J. Franklin Inst. **225**, 709 (1938).
40. La Mer — ссылка 39.
41. A. N. Kappanna, J. Ind. Chem. Soc. **6**, 419 (1929); D. Straup, E. J. Cohn, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1794 (1935); V. K. La Mer, M. L. Kamner, ibid. **57**, 2669 (1935); S. Eagle, J. C. Warner, ibid. **58**, 2335 (1936); H. M. Tomlinson, Dissertation, Columbia University, 1939.
42. V. K. La Mer, M. L. Kamner, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2662 (1935); V. K. La Mer, J. Franklin Inst. **225**, 709 (1938).
43. V. K. La Mer, R. W. Fessenden, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2351 (1932); Straup, Cohn — ссылка 41; La Mer, Kamner — ссылки 41 и 42; Eagle, Warner — ссылка 41; Tomlinson — ссылка 41.
44. La Mer — ссылка 42; см. также Eagle, Warner — ссылка 41; G. Scatchard, J. Chem. Phys. **7**, 657 (1939).
45. Scatchard — ссылка 44.
46. E. S. Amis, V. K. La Mer, J. Am Chem. Soc. **61**, 905 (1939).

47. J. L. Gleave, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 236 (1935).
48. J. C. Warner, E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1491 (1935). W. J. Svirbely, A. Schramm, ibid. **60**, 330 (1938); J. Lander, W. J. Svirbely, ibid. **60**, 1613 (1938).
49. Ср. Moelwyn-Hughes — ссылка 5; Chem. Rev. **10**, 241 (1932); G. H. Grant, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 258 (1933).
50. La Mer, Kamner — ссылка 42; La Mer — ссылка 42; Amis, La Mer — ссылка 46.
51. Литературу см. Moelwyn-Hughes — ссылка 5, гл. VIII; см. также idem., Proc. Roy. Soc. **155**, **A**, 308 (1936).
52. Amis, La Mer — ссылка 46.
53. W. J. Svirbely, J. C. Warner, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1883 (1935); Svirbely, Schramm — ссылка 48; Lander, Svirbely — ссылка 48; L. O. Winstrom, J. C. Warner, ibid. **61**, 1205 (1939); La Mer — ссылка 42; J. C. Warner, Ann. New York Acad. Sci. **39**, 345 (1940).
54. Laidler, Eyring — ссылка 1.
55. C. A. Lobry de Bruyn, A. Steger, Rec. Trav. Chim. **18**, 41, 311 (1899); E. D. Hughes, C. K. Ingold, U. G. Shapiro, J. Chem. Soc., 225 (1936).
56. E. Bergmann, M. Polanyi, A. Szábo, Z. physik. Chem., **B**, **20**, 161 (1933); F. Juliusburger, B. Topley, J. Weiss, J. Chem. Phys. **3**, 437 (1935).
57. E. D. Hughes, C. K. Inglold, J. Chem. Soc. 1571 (1933).
58. E. Hückel, Physik. Z. **26**, 93 (1925).
59. P. Debye, J. Mc Aulay, ibid. **26**, 22 (1925).
60. J. N. Brönsted, W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Far. Soc. **25**, 59 (1929).
61. Ср. J. N. Brönsted, C. Grove, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1394 (1930).
62. См. ссылки 55, 56 и 57, а также D. P. Evans, H. O. Jenkins, Trans. Far. Soc. **36**, 818 (1940).
63. Stearn, Eyring — ссылка 1; A. E. Stearn, Ergebnisse Enzymforsch. **7**, 1 (1938); H. Eyring, A. E. Stearn, Chem. Rev. **24**, 253 (1939).
64. Данные по H. von Euler, I. Lauren, Z. physiol. Chem. **108**, 64 (1919).
65. J. Pace, Biochem. J. **24**, 606 (1930).
66. M. L. Anson, A. E. Mirsky, J. Gen. Physiol. **17**, 393 (1934).
67. J. Steinhardt, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math. fys. Medd. **14**, [11] (1937); Nature **138**, 74 (1936); см. также V. K. La Mer, Science **86**, 614 (1937).
68. C. N. Hinshelwood, K. J. Laidler, E. W. Timm, J. Chem. Soc. 848 (1938).
69. R. A. Fairclough, C. N. Hinshelwood, ibid. 538, 1573 (1937); E. W. Timm, C. N. Hinshelwood, ibid. 862 (1938).
70. См. Evans, Polanyi — ссылка 11; Bell — ссылка 11; I. M. Barclay, J. A. V. Butler, Trans. Far. Soc. **34**, 1445 (1938).

71. C. A. Winkler, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. 1147 (1935): K. J. Laidler, C. N. Hinshelwood, ibid. 858 (1938).
72. K. J. Laidler, ibid. 1786 (1938); см. D. P. Evans, H. B. Watson, L. Williams, ibid., 1345 (1939).
73. D. P. Evans, V. G. Morgan, H. B. Watson, ibid. 1167 (1935).
74. C. K. Ingold, W. S. Nathan, ibid. 222 (1936); E. W. Timm, C. N. Hinshelwood, ibid. 862 (1938).
75. G. E. L. Branch, A. C. Nixon, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2499 (1936); A. C. Nixon, G. E. K. Branch, ibid. **58**, 492 (1936).
76. Grant, Hinshelwood — ссылка 49; Hughes, Ingold, Shapiro — ссылка 55; K. A. Cooper, E. D. Hughes, J. Chem. Soc. 1138; (1937); см. также D. Segaller, ibid. **103**, 1421 (1913); **105**, 106 (1914); P. C. Haywood, ibid. **121**, 1904 (1922).
77. Ср. E. D. Hughes, ibid. 255 (1935).
78. E. D. Hughes, C. K. Ingold, ibid. 244 (1935); см. также E. D. Hughes, Trans. Far. Soc. **34**, 185 (1938).
79. W. A. Waters, Phil. Mag. **8**, 476 (1938).
80. W. S. Nathan, H. B. Watson, J. Chem. Soc. 893 (1933); J. F. J. Dippy, H. B. Watson, Chem. a. Ind. **54**, 735 (1935); J. Chem. Soc. 436 (1936).
81. D. P. Evans, V. G. Morgan, H. B. Watson, ibid. 1174 (1936); E. G. Williams, C. N. Hinshelwood, ibid. 1079 (1934); см. также Nathan, Watson — ссылка 80.
82. H. O. Jenkins, J. Chem. Soc. 640, 1137, 1780 (1939).
83. G. M. Bennett, S. Glasstone, Proc. Roy. Soc. **145, A,** 71 (1934).
84. Обзор см. H. B. Watson, „Modern Theories of Organic Chemistry", стр. 205, Oxford University Press, 1937; Ann. Rep. Chem. Soc. **35**, 243 (1938).
85. T. Ri, H. Eyring, J. Chem. Phys. **8**, 433 (1940).
86. Ср. M. L. Burd, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 918 (1938); G. A. Benford, C. K. Ingold, ibid. 929 (1938).
87. A. F. Hollemann „Die Direkte Einführung von Substituenten in den Bensolkern", Leipzig, 1910.
88. Ср. L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. **133, A,** 668 (1931).
89. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Far. Soc. **31**, 875 (1935); **32**, 1333 (1936); M. G. Evans, ibid. **34**, 49 (1938).
90. L. P. Hammet, H. L. Pfluger, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4079 (1933).
91. Обзор см. L. P. Hammett, Chem. Rev. **17**, 125 (1935); Trans. Far. Soc **34**, 156 (1938); „Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company, Inc., 1940.
92. H. S. Taylor, Z. Elektrochem. **20**, 201 (1914).
93. J. N. Brönsted, K. J. Pederson, Z. phys. Chem. **108**, 185 (1924).
94. См., однако, R. P. Bell, E. C. Baughan, Proc. Roy. Soc. **158, A,** 464 (1937).
95. Wynne-Jones, Eyring — ссылка 1.
96. Evans, Polanyi — ссылка 89; Stearn, Eyring — ссылка 1.
97. Сводку см. M. W. Perrin, Trans. Far. Soc. **34**, 144 (1938).

98. A. E. Stearn, H. Eyring (не опубликовано).
99. Данные по E. Cohen, H. F. G. Kaiser, Z. physik. Chem. **89**, 338 (1914); A. L. T. Moesveld, ibid. **105**, 455 (1923); A. L. T. Moesveld, W. A. T. de Meester, ibid. **138**, 169 (1928); R. O. Gibson, E. W. Fawcett, M. W. Perrin, Proc. Roy. Soc. **150, A,** 223 (1935); E. G. Williams, M. W. Perrin, R. O. Gibson, ibid. **154, A,** 684 (1936); E. W. Fawcett, R. O. Gibson, J. Chem. Soc. 396 (1934).
100. R. A. Ogg, M. Polanyi, Trans. Far. Soc. **31**, 604, 1375 (1938); A. G. Evans, M. G. Evans, ibid. **31**, 1400 (1938).
101. Ogg, Polanyi — ссылка 100.

Глава IX

ВЯЗКОСТЬ И ДИФФУЗИЯ

СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ ЖИДКОСТИ

„Дырки“ в жидкостях. Диффузию и вязкость можно исследовать при помощи теории абсолютных скоростей реакций, однако прежде чем приступить к выводу соответствующих уравнений, целесообразно рассмотреть некоторые вопросы, относящиеся к теории жидкого состояния. Точно так же как принимается, что газ состоит из движущихся в пустом пространстве молекул, жидкость можно рассматривать как состоящую из „дырок“, движущихся в материальной среде [1]; действительно, следует считать, что дырки играют ту же роль в жидкости, что молекулы в газе*. Представим себе, что N молекул, образующих жидкость, связаны друг с другом при помощи „связей“, полная энергия которых равна $^1/_2 NE$. Для испарения одной молекулы требуется энергия $^1/_2\ E$, если считать, что при этом остальные молекулы изменяют свои положения так, что в жидкости не остается дырки. Если, однако, дырка должна остаться, то для испарения одной молекулы потребуется энергия E. Таким образом, $E - {}^1/_2\ E$, т. е. $^1/_2\ E$, равняется энергии, необходимой для образования в жидкости только дырки молекулярного размера без испарения молекулы. Отсюда следует, что для образования в жидкости дырки молекулярного размера требуется такая же энергия, как и для испарения молекулы без образования этой дырки. Последняя величина равна энергии испарения на молекулу или $\Delta E_{\text{исп.}}$ на моль, где $\Delta E_{\text{исп.}} = \Delta H_{\text{исп.}} - RT$. Величина $\Delta H_{\text{исп.}}$ представляет собой обычную скрытую теплоту испарения, а RT — поправку на внешнюю работу, совершаемую при испарении одного моля жидкости, при условии, что пар ведет себя, как идеальный газ. Таким образом, энергия, необходимая для образования в жидкости дырки молекулярного размера, равна энергии испарения жидкости на молекулу.

Свободный объем. Жидкость можно рассматривать состоящей из отдельных молекул, каждая из которых двигается в объеме v_f в потенциальном поле, создаваемом соседними молекулами. Сумма состояний

* Вероятно, объем, занимаемый в жидкости дыркой, меньше объема молекулы.

молекулы в жидкости может быть представлена следующим выражением [2]:

$$F_l = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v_f b_l e^{-E_0/RT}, \qquad (1)$$

где b_l учитывает колебательные и вращательные степени свободы, E_0 представляет собой разность энергий на моль между молекулами в жидкости и в газе при 0°К и, следовательно, весьма приближенно, может быть отождествлена с введенной выше величиной $\Delta E_{\text{исп.}}$. Объем v_f называется „свободным объемом“, и уравнение (1) может служить определением этой величины.

Согласно термодинамике производная от свободной энергии Гельмгольца по объему при постоянной температуре равна давлению, взятому с отрицательным знаком. Исходя из этого, можно показать, что для жидкости внешнее давление p выражается следующим образом:

$$p = RT\left(\frac{\partial \ln F_l}{\partial v}\right)_T, \qquad (2)$$

где v — полный объем жидкости, деленный на число содержащихся в ней молекул. Таким образом, из уравнений (1) и (2) следует

$$p = RT\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial \Delta E_{\text{исп.}}}{\partial v}\right)_T. \qquad (3)$$

Теперь необходимо вывести соотношение между свободным объемом v_f и объемом v, занимаемым молекулой в жидкости. Для простоты рассмотрим кубическую упаковку молекул жидкости. Будем предполагать, что одна из молекул колеблется около начала координат, а шесть ближайших соседних молекул закреплены в некоторых средних положениях относительно трех осей координат. Одна из этих осей изображена на рис. 116, из которого видно, что каждая молекула находится на расстоянии $v^{1/3}$ от центра соседней молекулы. Если d означает эффективный диаметр каждой молекулы, то $2v^{1/3} - 2d$ равняется тому отрезку, на котором центральный атом может свободно двигаться вдоль каждой оси, а величина $(2v^{1/3} - 2d)^3$ равняется свободному объему жидкости, т. е.

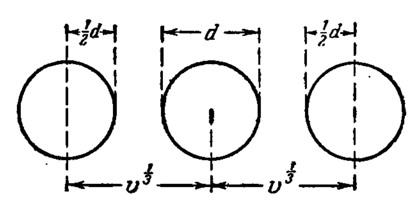


Рис. 116. Определение свободного объема из объема, приходящегося на молекулу, и ее диаметра.

$$v_f = 8\,(v^{1/3} - d)^3. \qquad (4)$$

Естественно предположить, что подобное равенство будет справедливо и для других типов упаковки молекул жидкости; таким образом вообще

$$v_f = c^3\,(v^{1/3} - d)^3, \qquad (5)$$

где c не обязательно равно 2 и может изменяться с температурой.

Дифференцируя уравнение (5) по объему, получаем

$$\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v}\right)_T = \frac{c}{v^{2/3} v_f^{1/3}}, \qquad (6)$$

и, следовательно, согласно уравнению (3), находим

$$\left[p + \left(\frac{\partial \Delta E_{\text{исп.}}}{\partial v}\right)_T\right] v^{2/3} v_f^{1/3} = cRT. \qquad (7)$$

Производную $\frac{\partial \Delta E_{\text{исп.}}}{\partial v}$ приближенно можно заменить величиной $\frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{v}$. Кроме того, вообще говоря, можно пренебречь давлением p по сравнению с $\frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{v}$, вследствие чего уравнение (7) примет следующий вид:

$$\Delta E_{\text{исп.}} \frac{v_f^{1/3}}{v^{1/3}} = cRT. \qquad (8)$$

Если теперь v заменить отношением $\frac{V}{N}$, где V — молярный объем жидкости, а N — число Авогадро, то получается выражение

$$v_f^{1/3} = \frac{cRTV^{1/3}}{N^{1/3} \Delta E_{\text{исп.}}}, \qquad (9)$$

при помощи которого можно вычислить объем жидкости, свободный от молекул.

Эту величину можно найти другим методом, если воспользоваться разницей скорости звука в жидкости и в газе [3]. В большинстве жидкостей скорость звука в 5—10 раз больше, чем средняя скорость молекул, вычисляемая по кинетической теории. Эта разница может возникнуть следующим образом. Представим себе, что имеются три молекулы, A, B и C, расположенные на одной линии, и пусть фронт волны движется от внутренней поверхности молекулы A к ближайшей поверхности молекулы B со скоростью звука ($u_{\text{газ}}$) в идеальном газе, которая согласно кинетической теории определяется уравнением

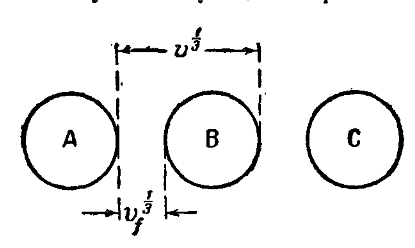


Рис. 117. Определение свободного объема для молекулы по скорости звука.

$$u_{\text{газ.}} = \left(\frac{RT\gamma}{M}\right)^{1/2}, \qquad (10)$$

где γ — отношение теплоемкостей, а M — молекулярный вес. Когда A сталкивается с B, то действие почти мгновенно передается на противоположную сторону B. Таким образом, хотя и кажется, что фронт волны передвинулся на расстояние $v_f^{1/3}$, действительный его путь составляет $v^{1/3}$, как это видно из рис. 117. Отсюда следует, что

$$\frac{u_{\text{жидк.}}}{u_{\text{газ.}}} = \left(\frac{v}{v_f}\right)^{1/3}, \qquad (11)$$

где $u_{\text{жидк.}}$ — скорость звука в жидкости.

Таким образом из уравнений (10) и (11) получается

$$u_{\text{жидк.}} = \left(\frac{v}{v_f}\right)^{1/3} \left(\frac{RT\gamma}{M}\right)^{1/2}, \qquad (12)$$

и, следовательно, свободный объем в жидкости может быть вычислен из скорости распространения в ней звука.

Оба приведенных выше метода для вычисления свободного объема в некоторой степени являются приближенными. Повидимому, метод, основанный на измерении скорости звука, более точен.

ВЯЗКОСТЬ

Течение как процесс, обладающий определенной скоростью [4]. Так как течение жидкости является процессом, протекающим при данных условиях с определенной скоростью, то естественно предполагать, что теория абсолютных скоростей реакций может быть применена и к проблеме вязкости.

Рассмотрим два слоя молекул жидкости, находящиеся на расстоянии λ_1 друг от друга, и предположим, что один слой скользит вдоль другого под влиянием приложенной силы. Если f — сила, приходящаяся на 1 *см*², стремящаяся сместить один слой относительно другого, и Δu — разница в скоростях двух слоев, то по определению

$$\eta \equiv \frac{f\lambda_1}{\Delta u}, \qquad (13)$$

где η — коэфициент вязкости. Будем предполагать, что движение одного слоя относительно другого происходит благодаря переходу молекулы из одного равновесного состояния в другое в том же самом слое. Для того чтобы этот переход осуществился, необходимо наличие соответствующей дырки или свободного места. Для образования такого места необходимо затратить энергию на раздвижение остальных молекул. Скачок, который совершает молекула при переходе из одного равновесного положения в другое, можно таким образом рассматривать как переход системы через барьер потенциальной энергии.

Пусть λ представляет собой расстояние между двумя положениями равновесия, находящимися в направлении движения, а λ_3 — расстояние между соседними молекулами в том же направлении. Эти величины не обязательно должны быть равны друг другу, но они могут иметь близкие значения. Наконец, обозначим через λ_2 среднее расстояние между двумя смежными молекулами движущегося слоя в направлении, перпендикулярном к направлению движения (рис. 118). Естественно предположить, что барьер потенциальной энергии является симметричным, и поэтому расстояние между исходным равновесным положением и активированным состоянием, т. е. вершиной барьера, равно $\frac{1}{2}\lambda$ (рис. 119), т. е. половине расстояния между начальным и конечным

положением молекулы. Сила, приложенная к отдельной молекуле в направлении движения, равна $f\lambda_2\lambda_3$, так как $\lambda_2\lambda_3$ представляет собой эффективную площадку, приходящуюся на одну молекулу. Следовательно, дополнительная энергия, которую приобретает движущаяся

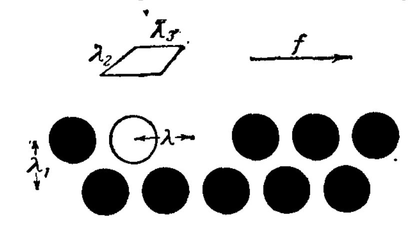


Рис. 118. Расстояния между молекулами в жидкости (λ — расстояние между соседними положениями равновесия при вязком течении).

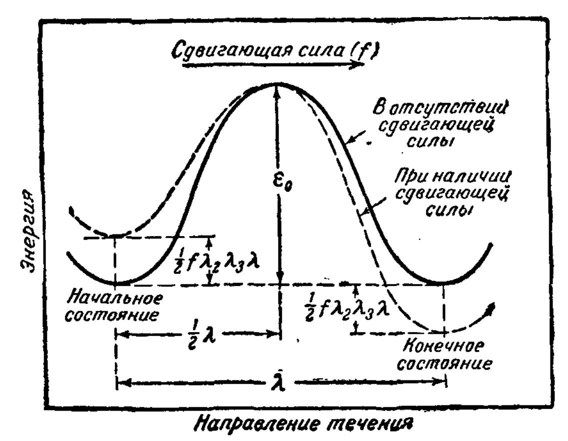


Рис. 119. Барьер потенциальной энергии для вязкого течения при наличии и в отсутствии сдвигающей силы.

молекула, когда она достигает вершины барьера, равна $f\lambda_2\lambda_3\cdot\frac{1}{2}\lambda = \frac{1}{2}f\lambda_2\lambda_3\lambda$. Таким образом, действие силы, вызывающей течение жидкости, заключается в уменьшении высоты энергетического барьера при движении в прямом направлении на величину $\frac{1}{2}f\lambda_2\lambda_3\lambda$. При движении в обратном направлении высота барьера увеличивается на ту же величину (рис. 119).

Если ε_0 представляет собой энергию активации при 0°K, т. е. высоту барьера в том случае, когда сила на жидкость не действует, то,

согласно теории, изложенной в гл. IV, число переходов молекулы через барьер за одну секунду при движении в любом направлении равно

$$k = \frac{kT}{h}\cdot\frac{F_\ddagger}{F}e^{-\varepsilon_0/kT}. \quad (14)$$

При этом предполагается, что трансмиссионный коэфициент $\varkappa$ (стр. 191) равен единице и что можно пренебречь туннельным эффектом (стр. 193). В этом уравнении $F_\ddagger$ и F — суммы состояний на единицу объема для молекулы, находящейся в активированном и исходном состояниях соответственно, причем в $F_\ddagger$ не входит член, характеризующий поступательную степень свободы, перпендикулярную к барьеру (стр. 190). Если приложена сила, заставляющая течь жидкость, то высота барьера изменяется на величину $\frac{1}{2}f\lambda_2\lambda_3\lambda$, и удельная скорость течения в прямом направлении, т. е. в направлении силы, выразится следующим образом:

$$k_f = \frac{kT}{h}\cdot\frac{F_f}{F}e^{-\left(\varepsilon_0-\frac{1}{2}f\lambda_2\lambda_3\lambda\right)/kT} = \quad (15)$$

$$= k\,e^{{}^1\!/_2 f\lambda_2\lambda_3\lambda/kT}. \quad (16)$$

Удельная скорость движения в обратном направлении равна

$$k_b = ke^{-{}^1\!/_2 f\lambda_2\lambda_3\lambda/kT}. \quad (17)$$

Каждый раз когда молекула переходит через вершину потенциального барьера, она проходит расстояние λ. Так как величины k_f и k_b равны числу переходов молекулы через барьер за одну секунду в прямом и обратном направлениях соответственно, то расстояние, которое молекула проходит за секунду, т. е. скорость движения слоя, равняется $k_f\lambda$ для прямого направления и $k_b\lambda$ — для обратного. Таким образом, действительная скорость течения жидкости Δu в прямом направлении в результате воздействия силы f равна $(k_f - k_b)\lambda$, и, следовательно, согласно уравнениям (16) и (17),

$$\Delta u = \lambda k\left(e^{{}^1\!/_2 f\lambda_2\lambda_3\lambda/kT} - e^{-{}^1\!/_2 f\lambda_2\lambda_3\lambda/kT}\right) = \quad (18)$$

$$= 2\lambda k\sinh(f\lambda_2\lambda_3\lambda/2kT). \quad (19)$$

Если подставить это выражение в уравнение (13) для коэфициента вязкости, то найдем

$$\eta = \frac{\lambda_1 f}{2\lambda k\sinh(f\lambda_2\lambda_3\lambda/2kT)}. \quad (20)$$

Для обычного вязкого течения f относительно мало и имеет порядок величины в 1 дину на 1 $см^2$. Так как $\lambda_2\lambda_3$ и λ имеют молекулярные размеры, т. е. порядок 10^{-8} $см$, то $2kT \gg f\lambda_2\lambda_3\lambda$. Таким образом, разлагая в ряд экспоненциальные члены в уравнении (20), можно

пренебречь всеми членами, за исключением первого. Отсюда

$$\eta = \frac{\lambda_1 kT}{\lambda_2\lambda_3\lambda^2 k}. \tag{21}$$

Если выражение для k из уравнения (14) подставить в уравнение (21), то получим

$$\eta = \frac{\lambda_1 h}{\lambda_2\lambda_3\lambda^2} \cdot \frac{F}{F_\ddagger} e^{\varepsilon_0/kT}. \tag{22}$$

Хотя λ не обязательно должно быть равно λ_1, все же эти две величины одного порядка, и если в качестве первого приближения принять, что они тождественны, то уравнение (22) может быть переписано в виде:

$$\eta = \frac{h}{\lambda_2\lambda_3\lambda_1} \cdot \frac{F}{F_\ddagger} e^{\varepsilon_0/kT}. \tag{23}$$

Произведение $\lambda_2\lambda_3\lambda_1$ приближенно равно объему, занимаемому отдельной молекулой в жидкости, и, следовательно, его можно положить равным $\frac{V}{N}$, где V — молярный объем, а N — число Авогадро. Подставляя это значение в уравнение (23), находим

$$\eta = \frac{hN}{V} \cdot \frac{F}{F_\ddagger} e^{\varepsilon_0/kT}. \tag{24}$$

Это уравнение может быть написано в другой форме, если воспользоваться тождеством (см. стр. 190)

$$K^\ddagger = \frac{F_\ddagger}{F} e^{-\varepsilon_0/kT} \tag{25}$$

и термодинамическим соотношением

$$K^\ddagger = e^{-\Delta F^\ddagger/RT}, \tag{26}$$

где $\Delta F^\ddagger$ — стандартная свободная энергия активации на моль. Из уравнения (24) следует, что

$$\eta = \frac{hN}{V} e^{\Delta F^\ddagger/RT}. \tag{27}$$

Далее, так как $\Delta F^\ddagger$ может быть заменено на $\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, то

$$\eta = \left(\frac{hN}{V} e^{-\Delta S^\ddagger/R}\right) e^{\Delta H^\ddagger/RT}. \tag{28}$$

Ввиду того, что молярный объем жидкости не сильно изменяется с температурой, а $\Delta S^\ddagger$ можно считать постоянной величиной, то уравнение (28) может быть написано в форме:

$$\eta = Be^{E_{\text{вязк.}}/RT}. \tag{29}$$

Соотношение такого типа было получено эмпирически Аррениусом [5] и де-Гузман [6] и теоретически выведено иным способом Андраде [7]. Это уравнение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для многих жидкостей *.

Сумма состояний для молекулы жидкости может быть написана так [ср. уравнение (1)]:

$$F = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v_f b_l e^{-E_0/RT}, \tag{30}$$

где первая дробь в правой части уравнения представляет собой сумму состояний для поступательного движения отдельной молекулы, двигающейся в свободном объеме v_f; b_l — сумма состояний для вращательных и колебательных степеней свободы. Главное отличие молекулы, находящейся в исходном состоянии, от молекулы, находящейся в активированном состоянии при процессе течения, состоит в том, что в последнем случае молекула имеет на одну степень свободы поступательного движения меньше (ср. стр. 190). Если величины $F_{\text{вращ.}}$ и $F_{\text{колеб.}}$ в этих двух состояниях почти одинаковы, как это и должно быть, поскольку соответствующие степени свободы не изменяются, то **

$$\frac{F}{F_\ddagger} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} v_f^{1/3}. \tag{31}$$

Подстановка этого результата в уравнение (24) дает

$$\eta = \frac{N}{V} (2\pi mkT)^{1/2} v_f^{1/3} e^{\varepsilon_0/kT}. \tag{32}$$

Согласно уравнению (9), свободный объем, по крайней мере приближенно, может быть выражен следующим образом:

$$v_f^{1/3} = \frac{cRTV^{1/3}}{N^{1/3}\Delta E_{\text{исп.}}}. \tag{33}$$

Здесь $\Delta E_{\text{исп.}}$ представляет собой молярную энергию испарения, число c, согласно определению, данному на стр. 460, характеризует упаковку молекул, а V и N имеют те же значения, что и раньше. Отсюда следует, что уравнение (32) может быть написано в виде:

$$\eta = \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{cRT}{\Delta E_{\text{исп.}}} (2\pi mkT)^{1/2} e^{\varepsilon_0/kT}. \tag{34}$$

Принимая, что $c = 2$, как для кубической упаковки, подставляя известные значения для N, k и выражая R в калориях на моль, получаем

* Формула (29) была получена теоретически Я. И. Френкелем еще в 1925 г. [J. Frenkel, *Zs. f. Phys.* 35, 652 (1926); Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945]. *(Прим. ред.)*

** Строго говоря, это уравнение должно вместо m содержать μ — приведенную массу реагирующей системы в направлении движения. Однако уравнение остается верным и в том случае, если предположить, что движется только одна молекула, как это, повидимому, вообще и бывает.

следующее соотношение

$$\eta = 1,09 \cdot 10^{-3} \frac{M^{1/2} T^{3/2}}{V^{2/3} \Delta E_{\text{исп.}}} e^{E/RT}, \tag{35}$$

где M — молекулярный вес рассматриваемого вещества, а E — энергия активации (на моль) вязкого течения *. Молярная теплота испарения для многих жидкостей равна примерно 5 000 *кал*. Если молекулярный вес вещества равен 121, а его молярный объем равен 125 $см^3$, то при обычной температуре

$$\eta \approx 0,4 \cdot 10^{-3} e^{E/RT}. \tag{36}$$

Интересно отметить, что, согласно Андраде [7], вязкость многих жидкостей может быть выражена посредством уравнения $\eta = aV^{-1/3}e^{b/T}$. Коэфициент a, найденный из опыта для многих веществ, равен приблизительно $0,4 \cdot 10^{-3}$. Если молярный объем при этом принять равным 125, то предэкспоненциальный множитель составит приблизительно одну пятую величины, даваемой уравнением (36).

Отметим, кстати, что в уравнении (35) имеется множитель $T^{3/2}$ в предэкспоненциальной части уравнения скорости, откуда следует, что множитель B в уравнении (29) не может не зависеть от температуры.

Вязкость (или текучесть) и дырки в жидкостях [8]. Если для течения жидкости необходимы дырки, как это было постулировано на стр. 461, то можно принять, что текучесть жидкости должна быть пропорциональна числу дырок. При интерпретации закона прямолинейного диаметра Кайете-Матиаса было сделано предположение [1], что расширение жидкости в значительной степени обязано появлению в системе дырок. Если верно, что текучесть связана с числом дырок, то отсюда следует, что при постоянном объеме текучесть жидкости должна оставаться постоянной независимо от изменения температуры и давления. И действительно, данные по вязкости при высоких давлениях показывают, что для неассоциированных жидкостей температурный коэфициент текучести при постоянном объеме незначителен по сравнению с температурным коэфициентом при постоянном давлении [9].

Наличие связи между текучестью и числом дырок может быть установлено и другими путями. Можно предположить, что существенная разница между твердым телом и жидкостью обусловливается тем, что последняя содержит дырки (см. стр. 458). Таким образом, если V есть молярный объем жидкости, а V_S — объем нерасширившегося твердого тела, то разность $V - V_S$ пропорциональна числу дырок в жидкости и, следовательно, ее текучести. Так как текучесть — величина, обратная вязкости, то

* Бимолекулярный механизм течения, который, однако, невероятен, дал бы коэфициент $1,09 \cdot 10^{-3}/\sqrt{2} = 7,71 \cdot 10^{-4}$, так как вместо m в уравнении (34) теперь появилось бы μ, равное $\frac{m}{2}$.

$$\eta = \frac{c}{V - V_s}, \tag{37}$$

где c — постоянная величина.

Этот результат по форме совпадает с уравнением, предложенным А. И. Бачинским [10], которое, согласно его исследованиям, находится в хорошем согласии с опытом для большого числа неассоциированных жидкостей *.

Как известно, энтропия плавления одноатомных твердых тел, а также и некоторых других тел, имеющих сложную природу, молекулы которых имеют одинаковое число вращательных степеней свободы как в твердом, так и в жидком состоянии, равна приблизительно 2 *кал*/градус [11]. Это можно объяснить предположением, что жидкость представляет собой беспорядочную смесь молекул и незанятых положений равновесия (дырок), причем при температуре плавления существует постоянное отношение между числом молекул и числом дырок. Если смешать N молекул (N — число Авогадро) и n_h дырок, то увеличение энтропии, которое соответствует энтропии плавления, дается следующим выражением:

$$\Delta S = -Nk \ln\left(\frac{N}{N + n_h}\right) - n_h k \ln\left(\frac{n_h}{N + n_h}\right). \tag{38}$$

Если положить $\Delta S = 2$ *кал*/градус на моль, то n_h получится равным 0,54 N. Отсюда следует, что для простых веществ, имеющих энтропию плавления, равную 2 *кал*/градус, процесс плавления сопровождается появлением определенного числа дырок. Если текучесть является функцией только числа дырок, то текучесть или вязкость таких веществ должна быть одинаковой при соответствующих температурах плавления. И действительно, вязкости ртути, кадмия, свинца, висмута, сероуглерода, четыреххлористого углерода и некоторых низших парафинов при их температурах плавления равны приблизительно 0,02 пуазам.

Благодаря наличию связи между текучестью и числом дырок к проблеме вязкости можно подойти с точки зрения теории абсолютных скоростей реакций [8]. Полная энергия активации при вязком течении может рассматриваться состоящей из двух частей: 1) энергии, необходимой для образования дырки, и 2) энергии, необходимой для передвижения молекулы в эту дырку. С точки зрения приведенных выше соображений очевидно, что для многих веществ вторая составляющая энергии активации будет мала, что можно показать также следующим образом.

Число положений равновесия или соответствующих дырок определяется отношением $v - v_s$ к v_h, причем значения v, v_s и v_h относятся к отдельной молекуле. Полученное частное равно увеличению объема, приходящемуся на одно положение равновесия. Средняя скорость молекул,

* Аналогичное обоснование уравнения Бачинского было предложено Я. И. Френкелем (см. примечание редактора на стр. 465). (*Прим. ред.*)

движущихся параллельно направлению течения жидкости, равняется $(kT/2\pi m)^{1/2}$ (ср. стр. 188). Расстояние, которое проходит молекула при каждом скачке, равно λ, и, следовательно, удельная скорость течения молекул в прямом направлении в отсутствии сдвигающей силы равна

$$\kappa_f = \frac{v - v_s}{v_h}\cdot\frac{1}{\lambda}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-\Delta\varepsilon_f/kT} = \qquad (39)$$

$$= k_1 e^{-\Delta\varepsilon_f/kT}, \qquad (40)$$

где $\Delta\varepsilon_f$ — энергия активации, необходимая для передвижения отдельной молекулы в дырку, которая уже имеется в наличии. Если же приложена сдвигающая сила, то удельная скорость движения в прямом направлении будет равна

$$k_f = k_1 e^{-(\Delta\varepsilon_f - 1/2 f\lambda_2\lambda_3\lambda)/kT}, \qquad (41)$$

а удельная скорость движения в обратном направлении

$$k_b = k_1 e^{-(\Delta\varepsilon_f + 1/2 f\lambda_2\lambda_3\lambda)/kT}. \qquad (42)$$

Применяя уравнение (13) в форме $\varphi = \Delta u/f\lambda_1$, где φ — текучесть, и заменяя Δu выражением, аналогичным приведенному на стр. 463, получаем

$$\varphi = \frac{\lambda k_1}{f\lambda_1} e^{-\Delta\varepsilon_f/kT}\, 2\sinh\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}. \qquad (43)$$

Если, как и выше, считать, что

$$2kT \gg f\lambda_2\lambda_3\lambda,$$

и подставить в уравнение (43) значение k_1 из уравнения (39), то

$$\varphi = \frac{\lambda\lambda_2\lambda_3}{\lambda_1}\cdot\frac{v - v_s}{v_h}(2\pi mkT)^{-1/2} e^{-\Delta\varepsilon_f/kT}. \qquad (44)$$

Предполагая, что отношение величин λ не зависит от температуры, а φ_1 и φ_2 представляют собой текучести *при постоянном объеме* и температурах T_1 и T_2 соответственно, получим

$$-\Delta E_f\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = R\ln\frac{\varphi_1}{\varphi_2} + \frac{1}{2}\ln\frac{T_1}{T_2}, \qquad (45)$$

где ΔE_f — энергия активации на моль, необходимая для передвижения молекул в готовые дырки. Таким образом, величину ΔE_f можно вычислить, если имеются данные о вязкостях при постоянном объеме для двух температур. Найденное таким путем значение ΔE_f для многих веществ, как, например, для металлов, углеводородов, галоидопроизводных бензола, сероуглерода и четыреххлористого углерода, оказалось равным примерно 500 *кал*, что составляет от одной пятой до одной десятой полной энергии активации течения жидкости. Отсюда следует, что большая часть энергии требуется для образования дырок, в которые двигаются молекулы.

Для спиртов величина ΔE_f колеблется от 3 до 4 *ккал*, что приблизительно равно энергии, требующейся для разрыва водородной связи. Ввиду этого можно думать, что вообще соединения, содержащие гидроксильные группы, а также ассоциированные вещества, требуют для передвижения молекул значительной энергии активации сверх той, которая необходима для образования дырок. Причины этого будут рассмотрены более подробно на стр. 483. Для воды ΔE_f отрицательно, что указывает на изменение структуры или координационного числа, которое происходит с изменением температуры при постоянном объеме (см. стр. 483).

На основании соображений, изложенных на стр. 467, можно показать, что для вещества, у которого энтропия плавления составляет 2 *кал*/градус, величина $(v - v_s)/v_h$ при температуре плавления равна 0,54. Далее, если величину $\lambda\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ заменить на $(V/N)^{2/3}$, где V — молярный объем жидкости при температуре плавления, то уравнение (44) примет вид:

$$\varphi_m = 0{,}54\,(V/N)^{2/3}(2\pi mkT)^{-1/2} e^{-\Delta E_f/RT}. \qquad (46)$$

Как было показано выше, для веществ, у которых энергия активации течения расходуется главным образом на образование дырок, величину ΔE_f можно принять равной приблизительно 500 *кал*. Тогда, согласно уравнению (46), текучесть в точке плавления (φ_m) должна быть порядка 100. Это находится в согласии с уже упоминавшимся фактом, что при температуре плавления вязкость равна приблизительно 0,02 пуаза.

Сравнение вязкостей газа и жидкости [1]. Предложенный механизм вязкости предполагает, что молекула после скачка из одного положения равновесия в другое остается в этом последнем достаточно долго, чтобы энергия, которой она обладала при переходе через энергетический барьер, успела рассеяться. Поэтому молекула должна находиться в каждом положении минимума потенциальной энергии до тех пор, пока не восстановится максвелловское распределение энергии.

Если это условие не выполняется, то представляется более вероятным другой механизм вязкости, при котором импульс переносится от одного слоя к другому движущимися между ними молекулами. Такой механизм течения обычно предполагается в газах. Если действительная энергия активации $\varepsilon_0 - \frac{1}{2} f\lambda_2\lambda_3\lambda$ в уравнении (15) относительно велика, например, больше $2kT$, то за время прохождения между последовательными барьерами молекула будет подвергаться достаточно большому числу ударов *, вследствие чего устанавливается равновесное

* Время между последовательными переходами молекулы в прямом направлении равно

$$\frac{1}{k_f} = \frac{F}{F_\ddagger}\cdot\frac{h}{kT} e^{(\varepsilon_0 - 1/2 f\lambda_2\lambda_3\lambda)/kT}.$$

распределение. Однако при меньшей энергии активации этого не будет.

Андраде предположил [7], что теория переноса импульса применима к жидкости так же, как и к газу, с той лишь разницей, что в первом случае переносится колебательная энергия, а во втором — поступательная. Для металлов было получено превосходное согласие между этой теорией и экспериментальными данными. Однако интересно отметить, что согласие наблюдается как раз для тех веществ, для которых согласно экспериментальным данным величина $\varepsilon_0 - \frac{1}{2} f\lambda_2\lambda_3\lambda$ мала, и поэтому аналогия с газом в механизме переноса импульса в данном случае не является неожиданной.

Если в предельном случае предположить, что $\varepsilon_0 = 0$, как это имеет место для газов, и что свободный объем равен λ^3, вследствие чего отношение сумм состояния $\frac{F}{F^{\ddagger}}$ становится равным $(2\pi mkT)^{1/2}\lambda/h$, то уравнение (23) приводится к следующему виду:

$$\eta \approx \frac{\lambda(2\pi mkT)^{1/2}}{\lambda_2\lambda_3\lambda_1}. \tag{47}$$

Считая все величины λ равными друг другу, получим выражение

$$\eta \approx \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{\lambda^2}, \tag{48}$$

которое может быть переписано в виде

$$\eta = BT^{1/2}. \tag{49}$$

Согласно этому уравнению вязкость должна возрастать приблизительно пропорционально квадратному корню из температуры. Именно такого типа зависимость в действительности и наблюдается для газов. Известное уравнение для вязкости газа имеет вид

$$\eta_{газ} = \frac{1}{3} n\bar{c}ml, \tag{50}$$

где n — число молекул в 1 $см^3$, $\bar{c}$ — их средняя скорость, m — масса молекулы и l — средняя длина свободного пробега. Средняя скорость, согласно кинетической теории, равна

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{51}$$

и, следовательно,

$$\eta_{газ} = \frac{2nl}{3\pi}(2\pi mkT)^{1/2}. \tag{52}$$

Это уравнение похоже на уравнение (47) и имеет ту же форму, что и уравнение (49).

Свободная энергия активации течения и энергия испарения. Для перехода молекулы из одного положения равновесия в другое в процессе течения должна существовать подходящая дырка. Эта дырка не обязательно должна иметь объем, равный объему молекулы, но во всяком случае ее объем должен равняться некоторой доле дополнительного объема, необходимого для образования активированного состояния. Работа, требующаяся для образования дырки молекулярного размера, равна энергии испарения $\Delta E_{исп.}$ (см. стр. 458), и можно ожидать, что свободная энергия активации должна быть равна некоторой доле энергии испарения.

Согласно уравнению (27),

$$e^{\Delta F^{\ddagger}_{вязк.}/RT} = \frac{V\eta}{hN}, \tag{53}$$

или

$$\Delta F^{\ddagger}_{вязк.} = RT\ln\frac{V\eta}{hN}. \tag{54}$$

Таким образом, оказывается довольно просто определить свободную энергию активации, зная вязкость и молярный объем жидкости при любой температуре.

Сравнение значений $\Delta F^{\ddagger}_{вязк.}$, полученных таким путем, с энергиями испарения, представленное на рис. 120*, приводит к важному соотношению

$$\frac{\Delta E_{исп.}}{\Delta F^{\ddagger}_{вязк.}} = 2{,}45, \tag{55}$$

которое выполняется почти для 100 веществ, в число которых входят и ассоциированные жидкости, но не входят металлы. Таким образом, свободная энергия образования дырки равняется постоянной доле — несколько большей одной трети от энергии испарения молекулы. Замечательно, что одинаковые результаты получаются как для воды и других ассоциированных жидкостей (даже глицерина), так и для таких неполярных веществ, как углеводороды. Значение этого факта будет рассмотрено ниже [12].

* На этом рисунке квадратиками обозначены вещества, являющиеся газообразными при обычных температурах, треугольниками — спирты, а кружками — остальные вещества.

Теоретическое вычисление вязкости. Полученное выше соотношение между $\Delta E_{\text{исп.}}$ и $\Delta F^{\ddagger}_{\text{вязк.}}$ можно применить для вычисления вязкости жидкости, если для нее известны молярный объем и энергия испарения.

На основании уравнений (27) и (55) получаем

$$\eta = \frac{hN}{V} e^{\Delta E_{\text{исп.}}/2{,}45\,RT}. \tag{56}$$

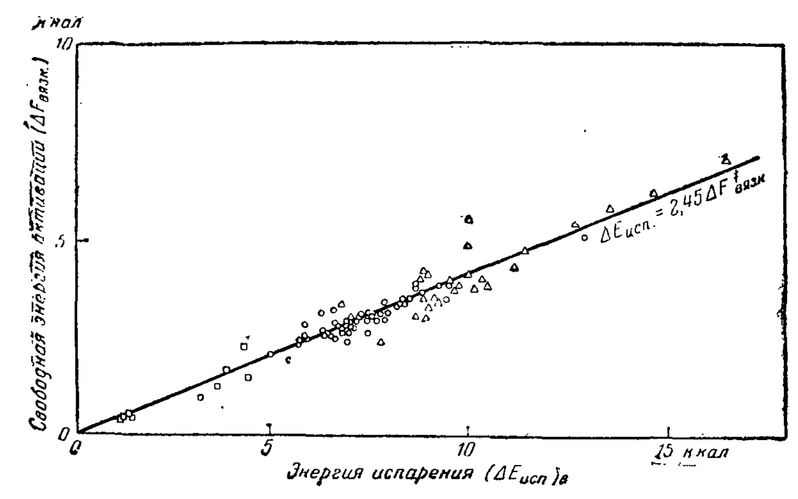


Рис. 120. Соотношение между свободной энергией активации вязкого течения и энергией испарения *(Розевир, Пауэл* и *Эйринг).*

В связи с тем, что уравнение (55) позволяет находить свободную энергию активации вязкого течения с ошибкой, не превышающей 6%, при помощи уравнения (56) вязкость может быть предсказана с точностью до 30%. Это является несомненным достижением теории абсолютных скоростей реакций.

Энергия активации течения и энергия испарения [52]. Так как энергия активации вязкого течения связана с работой образования дырок в жидкости, то следует ожидать, что найденные экспериментально величины энергии активации $E_{\text{вязк.}}$ составляют определенную долю от $\Delta E_{\text{исп.}}$ *, т. е.

$$E_{\text{вязк.}} = \frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{n}. \tag{57}$$

* Следует отметить, что энергия активации для вязкости, т. е. $E_{\text{вязк.}}$, отличается от свободной энергии активации $\Delta F^{\ddagger}_{\text{вязк.}}$, которая рассматривалась в предыдущих разделах, на величину, соответствующую изменению энтропии при вязком течении (см. стр. 483).

К тому же заключению можно притти и в общем случае на основании уравнения (55), если допустить существование линейного соотношения между теплотой и энтропией активации (см. стр. 395). Если теперь значение $E_{\text{вязк.}}$, определяемое уравнением (57), подставить в уравнение (35), то получится следующий результат:

$$\eta = 1{,}09\cdot 10^{-3}\cdot\frac{M^{1/2}T^{3/2}}{V^{2/3}\Delta E_{\text{исп.}}} e^{\Delta E_{\text{исп.}}/nRT}. \tag{58}$$

Для определения множителя n, величина которого связана с размером дырок, необходимых для вязкого течения, по уравнению (58) были вычислены значения вязкости при целых и половинных значениях n в интервале от 2 до 5. Затем полученные значения $\lg\eta$ были нанесены на график в зависимости от $\frac{1}{T}$. Для любого значения n график представлял собой или прямую, или в некоторых случаях кривую, немного выгнутую в сторону оси $\frac{1}{T}$. Окончательно выбиралось то значение n, при котором получалась прямая, параллельная прямой, построенной по опытным данным.

Анализ результатов, полученных для большого числа веществ, показывает, что для большинства неассоциированных жидкостей, исключая металлы, величина n лежит между 3 и 4. Представляется вероятным, что для неполярных веществ, имеющих сферическую или приблизительно сферическую симметрию, n ближе к 3, но для полярных и других молекул, как, например, для углеводородов с длинными цепями, которые не обладают сферической симметрией, n близко к 4*. Однако едва ли здесь можно провести резкое различие, так как значение n возрастает с температурой [18].

Заслуживает внимания тот факт, что для столь разнообразных неассоциированных веществ отношение теплоты испарения к энергии активации вязкого течения колеблется в относительно узких пределах. Сравнивая этот результат с рассуждениями, приведенными на стр. 458, можно сделать заключение, что энергия, требующаяся для образования дырки, в которую попадает молекула, при вязком течении составляет примерно четвертую часть энергии испарения.

При другом методе сравнения $E_{\text{вязк.}}$ и $\Delta E_{\text{исп.}}$ берется величина $E_{\text{вязк.}}$, найденная из экспериментальных данных по изменению вязкости с температурой. Так, например, из уравнения (29) следует, что если считать энтропию активации вязкого течения не зависящей от температуры, то будет справедливо соотношение

$$E_{\text{вязк.}} = R\frac{d\ln\eta}{d\left(\frac{1}{T}\right)}, \tag{59}$$

* Соединения, имеющие очень длинные цепи, представляют собой специальную задачу, которая будет рассмотрена ниже (стр. 476).

и, следовательно, $E_{вязк.}$ может быть найдена из графика зависимости $\lg \eta$ от $\frac{1}{T}$, т. е. способом, подобным применяемому для определения экспериментальной энергии активации химической реакции. Значения $E_{вязк.}$ для нормальных жидкостей, найденные этим способом, оказались почти постоянными в определенных пределах температуры при обычных условиях. Так как энергия испарения лишь слабо изменяется с температурой, то в том интервале температур, для которого $E_{вязк.}$ постоянна, отношение $\Delta E_{исп.}/E_{вязк.}$ должно приблизительно равняться

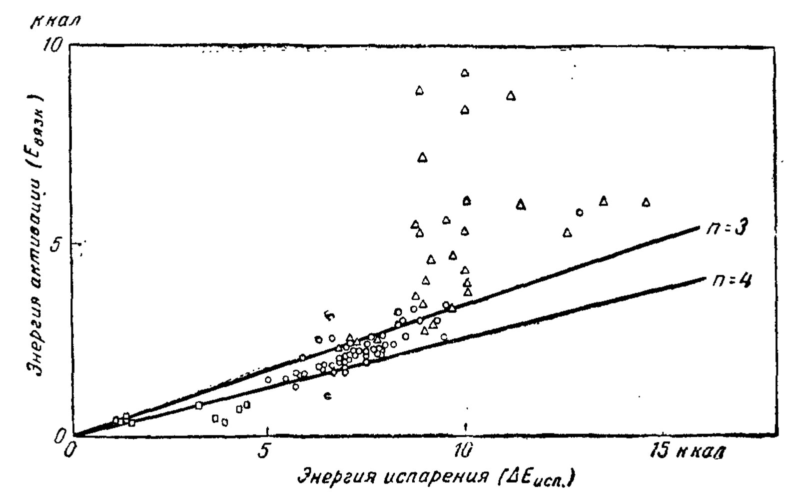


Рис. 121. Соотношение между энергией активации вязкого течения и энергией испарения *(Розевир, Пауэл и Эйринг)*.

3 или 4. Результаты такого сравнения величин $\Delta E_{исп.}$ и $E_{вязк.}$ показаны на рис. 121, на котором по оси абсцисс отложены величины $\Delta E_{исп.}$ при температуре кипения, а по оси ординат — $E_{вязк.}$. На рисунке проведены прямые, угловые коэфициенты которых соответствуют 3 и 4. Большинство точек, как и следовало ожидать, располагается между этими прямыми.

Можно отметить, что отношение $\Delta E_{исп.}/E_{вязк.}$, полученное таким образом, вообще несколько ниже, чем n, найденное по первому методу. Если значение $\Delta E_{исп.}$ взято при температуре ниже точки кипения, то отношение должно стать больше, так как $\Delta E_{исп.}$ при этом возрастает, а $E_{вязк.}$ остается приблизительно постоянным. Было показано, что отношение $\Delta E_{исп.}/E_{вязк.}$ для метил-, этил- и пропилформиатов, метил-, этил- и пропилацетатов и метилпропионата равно 3,5 при соответствующих точках кипения, причем это отношение возрастает до 4 при температурах, составляющих четыре пятых от температуры кипения [13].

Жидкие металлы[52]. Хотя большинство металлов и обнаруживает линейную зависимость $\lg \eta$ от обратной величины температуры, однако наклон получаемых прямых заметно отличается от наклона для других жидкостей. Отношение $\Delta E_{исп.}/E_{вязк.}$ для различных металлов изменяется от 8 до 25 или даже больше, в то время как нормальное значение лежит между 3 и 4. Из этого следует, что единица течения * в металлах значительно меньше, чем единица испарения. Поскольку этой последней является нейтральный атом, то кажется вероятным, что первая представляет собой металлический ион, освобожденный от своих валентных электронов. Если это верно, то можно ожидать, что будет выполняться следующее соотношение:

$$\frac{\Delta E_{исп.}}{E_{вязк.}} \cdot \frac{\text{объем иона}}{\text{объем атома}} \approx \text{от 3 до 4.} \qquad (60)$$

Если атомы и ионы имеют сферическую симметрию, то это эквивалентно равенству

$$\frac{\Delta E_{исп.}}{E_{вязк.}} \cdot \left(\frac{r_{ион}}{r_{атом}}\right)^3 \approx \text{от 3 до 4,} \qquad (61)$$

где $r_{ион}$ и $r_{атом}$ представляют собой соответственно радиусы иона и атома. Экспериментальные данные для энергии испарения, которые не являются, правда, слишком надежными, приведены в табл. 62. Для

Таблица 62

Исправленное отношение энергий испарения и активации для течения металлов

Металл	Средняя темп., °С	$\Delta E_{исп.}$, *ккал*	$E_{вязк.}$, *ккал*	$\frac{\Delta E_{исп.}}{E_{вязк.}}$	$\frac{\Delta E_{исп.}}{E_{вязк.}} \left(\frac{r_{ион}}{r_{атом}}\right)^3$
Na	500	23,4	1,45	16,1	2,52
K	480	19,0	1,13	16,7	3,41
Ag	1400	60,7	4,82	12,5	3,79
Zn	850	26,5	3,09	8,6	2,10
Cd	750	22,5	1,65	13,5	3,96
Ga	800	34,1	1,13	30,3	2,53
Pb	700	42,6	2,80	15,9	4,97
Hg	250	13,6	0,65	20,8	2,37
Hg	600	12,3	0,55	22,2	3,54
Sn	600	15,3	1,44	10,6	4,07
Sn	1000	14,5	1,70	8,6	3,30

* Авторы называют „единицей течения" наименьшее образование, передвигающееся как единое целое от одного положения равновесия к другому при вязком течении. Характерно, что это образование в некоторых случаях может представлять собой *часть* сложной молекулы, которую называют также „подвижным сегментом". Возможность поступательного движения всей молекулы путем последовательного переноса ее отдельных сегментов (единиц течения) можно пояснить примером движения змеи. *(Прим. ред.)*

металлов с переменной валентностью, как ртуть, олово и свинец предполагается наличие ионов Hg^{+}, Sn^{++} и Pb^{++}.

Хотя данные, приведенные в последнем столбце, не совсем постоянны, все же вполне очевидно, что найденные значения находятся либо в пределах между 3 и 4, либо близки к ним. Следует подчеркнуть, что энергию испарения металлов, по всей вероятности, нельзя столь определенно интерпретировать как работу образования дырки атомного размера, как это было предположено для неметаллических жидкостей. Тем не менее представление о металлических ионах, двигающихся независимо от электронов проводимости, представляет интерес и находится в согласии с современными взглядами на строение металлов [14].

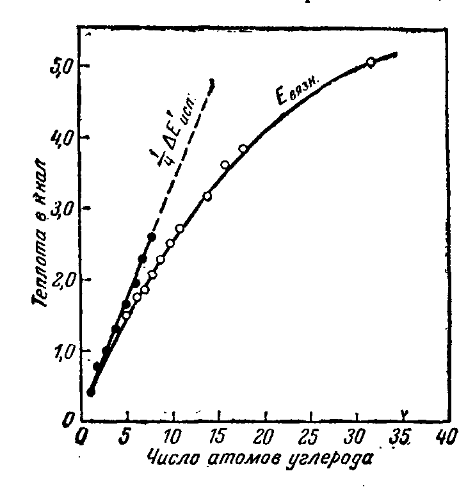


Рис. 122. Зависимость энергии активации вязкого течения и экстраполированной теплоты испарения от длины цепи (*Каузман* и *Эйринг*).

Углеводороды с длинными цепями [15]. Хотя для ряда парафиновых углеводородов, по крайней мере вплоть до $C_{18}H_{38}$, энергия активации вязкого течения приблизительно равна одной четверти теплоты испарения, более внимательное рассмотрение экспериментальных результатов показывает, что они представляют бóльший интерес, чем это может показаться с первого взгляда. Если построить график зависимости теплоты испарения от числа атомов углерода в цепи, то значения теплот испарения первых восьми углеводородов ложатся на прямую линию. Однако с увеличением длины цепи увеличиваются и отклонения от прямой. Это объясняется, вероятно, тенденцией длинных цепей к свертыванию. В этом случае четвертая часть теплоты испарения уже не равняется энергии, требующейся для образования дырки для передвигающейся молекулы. Поэтому естественно предположить, что если углеводородная цепь двигается как одно целое, то работа, требующаяся для образования дырки, равна одной четверти *экстраполированной* теплоты испарения ($\Delta E'_{исп.}$), которая может быть найдена при помощи линейного соотношения, существующего между этой величиной и числом атомов углерода в цепи. Значения $\frac{1}{4}\Delta E'_{исп.}$ нанесены на рис. 122, причем пунктирная часть прямой экстраполирована. На этом же рисунке нанесены экспериментальные данные для энергии активации вязкости $E_{вязк.}$. Из него видно, что для углеводородов с короткими

цепями эти две величины совпадают. Отсюда следует, что эти вещества ведут себя нормально, т. е. вся цепь представляет собой единицу течения. Однако с увеличением числа атомов углерода величины $\frac{1}{4}\Delta E'_{исп.}$ и $E_{вязк.}$ все более отличаются друг от друга. Это обстоятельство указывает, что, повидимому, по мере удлинения молекул они начинают двигаться в большей мере отдельными сегментами, а не как единое целое. Работа, требующаяся для образования дырки для единицы течения, оказывается при этом меньше величины $\Delta E'_{исп.}$, которая была бы необходима, если бы единица течения представляла собой целую молекулу.

Если принять, что работа, совершаемая при образовании дырки для действительной единицы течения, равна четвертой части работы для молекулы того же размера, т. е. $\Delta E'_{исп.}$, то, пользуясь рис. 122, можно оценить среднюю длину единицы течения. Для любого значения теплоты, т. е. для любого значения ординаты абсцисса, соответствующая $E_{вязк.}$, дает число атомов углерода в цепи, в то время как значение абсциссы, соответствующее значению $\frac{1}{4}\Delta E'_{исп.}$, дает среднее число атомов углерода в единице течения. Результаты, полученные таким образом, изображены на рис. 123. Пунктирная линия показывает зависимость, которая существовала бы, если бы вся цепь являлась единицей течения. Очевидно, с увеличением длины цепи единица течения составляет все меньшую долю всей цепи. В очень длинных цепях эта единица достигает в среднем приблизительно постоянной величины, составляющей 20—25 атомов углерода. Энергия активации течения для такой единицы, определяемая как $\frac{1}{4}\Delta E'_{исп.}$, составляет 6—7 *ккал*.

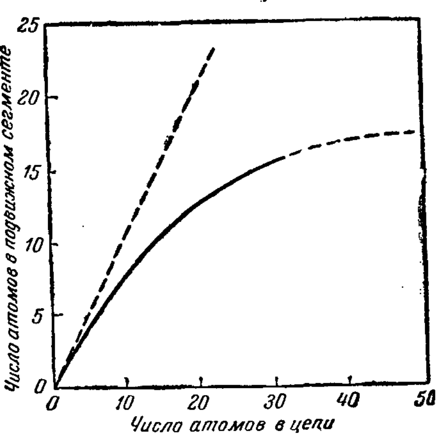


Рис. 123. Соотношение между длиной цепи и длиной единицы течения (*Каузман* и *Эйринг*).

Как будет показано ниже (стр. 487), число дырок в жидкости пропорционально $(V - V_s)/V_s$. Для таких веществ, как углеводороды, текучесть которых определяется почти полностью числом дырок, отсюда следует, что

$$\frac{V - V_s}{V_s} = c\varphi, \tag{62}$$

где c — постоянная, а V и V_s имеют тот же смысл, что и на стр. 466. Молярный объем твердого углеводорода, вероятно, пропорционален его

молекулярному весу, и поэтому можно положить V равным Mv_0, где v_0 — постоянный удельный объем для всех твердых парафинов с длинными цепями, а M — молекулярный вес. Далее, если v_l представляет собой удельный объем жидкого углеводорода, то его молярный объем равен Mv_l. Таким образом, уравнение (62) может быть переписано в виде

$$\frac{v_l - v_0}{v_0} \approx c\varphi, \tag{63}$$

или

$$v_l - a = b\varphi, \tag{64}$$

где a и b представляют собой константы для всех парафинов с длинными цепями. Если текучесть углеводорода зависит только от числа дырок в жидкости, то из уравнения (64) следует, что график зависимости удельного объема от текучести должен представлять собой прямую линию независимо от температуры и давления. Именно такое соотношение было найдено для парафинов, содержащих в молекуле до 14 атомов углерода в цепи. Однако для более длинных цепей наблюдаемые текучести меньше, т. е. вязкость больше, чем определяемая по уравнению (64). Такое увеличение вязкости для длинных цепей можно было ожидать, так как вязкость для углеводородов вплоть до $C_{12}H_{26}$ при температуре плавления имеет приблизительно постоянную величину 0,02 пуаза (ср. стр. 469), но возрастает при дальнейшем удлинении цепи. Объяснение этого факта, которое будет более полно дано ниже, основано на предположении, что единица течения меньше, чем длина всей цепи. Для течения молекулы необходимо, чтобы движения всех единиц течения или подвижных сегментов были координированы, но вероятность этого уменьшается с увеличением длины всей цепи. Вследствие этого вязкость должна увеличиваться по сравнению со случаем, когда все сегменты двигаются вместе.

Полимеры с длинными цепями. В результате исследований вязкости ряда линейных сложных полиэфиров был установлен интересный факт, что если при вычислении энергии активации пользоваться средней длиной молекул, находящихся в системе, то энергии активаций течения для этих веществ оказываются очень низкими — около 8 *ккал*, причем это значение почти не зависит от молекулярных весов полимеров. Эти результаты находятся в соответствии с изложенными выше взглядами, согласно которым в очень длинных молекулах единицей течения является подвижной сегмент приблизительно постоянной длины. Действительная длина единицы течения может быть оценена следующим образом.

Согласно Флори [48], вязкость линейных полиэфиров может быть выражена через среднюю (по молекулярному весу) длину цепи Z, являющуюся мерой среднего числа атомов в молекуле, следующим образом:

$$\ln \eta = \frac{A}{R} + \frac{B}{R} Z^{1/2} + \frac{C}{RT}, \tag{65}$$

где R — газовая постоянная, A, B и C — постоянные для данного ряда полимеров, не зависящие от температуры. Это уравнение можно сравнить с уравнением (28), предварительно переписав последнее в виде:

$$\ln \eta = \ln \frac{Nh}{V} - \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} + \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}. \tag{66}$$

Отсюда видно, что C можно отождествить с $\Delta H^{\ddagger}$, а $\Delta S^{\ddagger}$ может быть связано с A, B и Z. Некоторые значения A, B и C или $\Delta H^{\ddagger}$ для ряда полиэфиров приведены в табл. 63. В ней через n обозначено число метиленовых групп, приходящихся на каждую группу —CO·O— в цепи.

Таблица 63

Константы вязкости линейных сложных полиэфиров

Структурная единица полимера	n	A	B	$\Delta H^{\ddagger}$, *ккал*
$-O\cdot(CH_2)_{10}\cdot O\cdot CO\cdot(CH_2)_6CO-$	8	—27,8	0,510	8,05
$-O\cdot(CH_2)_{10}\cdot O\cdot CO\cdot(CH_2)_4CO-$	7	—28,3	0,527	8,23
$-O\cdot(CH_2)_{10}\cdot O\cdot CO\cdot(CH_2)_2CO-$	6	—28,9	0,516	8,55
$-O\cdot(CH_2)_2\cdot O\cdot(CH_2)_2O\cdot CO\cdot(CH_2)_4\cdot CO-$	5	—27,8	0,457	8,40

Из таблицы видно, что A равно приблизительно —28, B — около 0,5 и $\Delta H^{\ddagger}$ — приблизительно 8 *ккал* для всех рассмотренных веществ. Если работа, требующаяся для того, чтобы образовать дырку для движущейся молекулы, равняется одной четверти теплоты испарения, то последняя, согласно этим данным, должна составлять около 32 *ккал*. Теплоты испарения мономеров сложных эфиров, содержащих то же число метиленовых групп на каждую группу —CO·O—, что и сложные полиэфиры, известны. Следовательно, число атомов в единице течения, включая и атомы кислорода, может быть вычислено на основании пропорции. Полученные таким путем числа равны 34, 33, 30 и 28 атомам. Из этого следует, что каждый подвижной сегмент содержит приблизительно 32 атома. Таким образом, молекулярный вес такой единицы равен примерно 500, и, следовательно, можно предположить, что ее молярный объем V в уравнении (66) равен 500 $см^3$. Если воспользоваться средними значениями A и B, приведенными выше, то из уравнений (65) и (66) следует

$$\Delta S^{\ddagger} = 6{,}8 - 0{,}5\, Z^{1/2}. \tag{67}$$

Таким образом, при активации энтропия подвижного сегмента увеличивается на 6,8 *кал*/градус за вычетом величины, зависящей от средней длины всей молекулы [15].

Несмотря на то, что подвижные сегменты имеют приблизительно одинаковую длину и что энергия активации во всех случаях почти одна и та же, из уравнения (65) следует, что вязкость все же зависит от общей длины цепи. Хотя вязкое течение длинной цепи представляет собой результат движения отдельных ее сегментов определенной величины, при котором переход из одного положения равновесия в другое при данной скорости не зависит от числа соединенных в цепь частей, но все же для передвижения всей цепи в целом необходима определенная координация движений отдельных сегментов. Доля завершенных переходов, которая и определяет действительную текучесть полимера, не должна зависеть от температуры, но должна зависеть от степени связанности друг с другом частей, составляющих цепь. Общее же число переходов в единицу времени зависит как от величины и природы этих частей, так и от температуры и давления.

Таким образом,

$$\varphi = F(Z)\, G(p, T), \tag{68}$$

где функция F может быть принята одинаковой для всех линейных молекул, имеющих общий тип связи, а функция G зависит от природы полимера. Согласно уравнению (67), функция $F(Z)$ имеет вид $e^{-aZ^{1/2}}$, где $a = \frac{B}{R}$ и приблизительно равно $\frac{0,5}{2}$, т. е. 0,25. Так как функция e^{-x} становится равной $\left[1 - \left(\frac{x}{n}\right)\right]^n$, когда n велико и значительно больше x, то можно написать

$$F(Z) = e^{-aZ^{1/2}} \approx \left(1 - \frac{a}{n} Z^{1/2}\right)^n. \tag{69}$$

Величина, стоящая в правой части этого уравнения, представляет собой с точки зрения математики вероятность осуществления n последовательных и независимых событий, каждое из которых имеет вероятность $\left(1 - \frac{aZ^{1/2}}{n}\right)$. Таким образом, экспериментальные факты находятся в соответствии с тем взглядом, что текучесть связана с вероятностью согласованного движения всех сегментов, составляющих длинную цепь.

Согласно предыдущему, вероятность того, что любая единица течения не будет двигаться вместе с остальными, определяется величиной $\frac{aZ^{1/2}}{n}$. Этот результат может быть обоснован теоретически [15]. Средний объем, приходящийся на закрутившуюся в клубок молекулу углеводорода, содержащую Z связей, равен $3{,}4\, Z^{3/2} \cdot 10^{-24}$ *см*³, в то время как сама цепь занимает объем $V_2 = 20\, Z \cdot 10^{-24}$ *см*³ [16]. Из общего объема, приходящегося на закрутившуюся молекулу, состоящую из n сегментов, на каждый такой сегмент приходится объем $V_1 = \frac{1}{n}\, 3{,}4\, Z^{3/2} \cdot 10^{-24}$ *см*³. Для того чтобы произошло общее перемещение молекулы, сегмент должен быть расположен в определенной части того объема V_2, который молекула будет занимать после перемещения под действием сдвигающей силы. Вероятность неудачи равна вероятности того, что рассматриваемый сегмент молекулы занимает объем V_1 общего объема $V_1 + V_2$, в котором он может находиться, и, следовательно, равна

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} \approx \frac{V_1}{V_2} = \frac{3{,}4}{20n} Z^{1/2} = \frac{0{,}17}{n} Z^{1/2}, \tag{70}$$

что находится в согласии с приведенным выше результатом. Величина полученной таким образом константы a равна 0,17, в то время как экспериментально найденное значение a для линейных полиэфиров равно 0,25. Можно ожидать, что величина a почти совсем не будет зависеть от природы неразветвленной цепи; в дальнейшем мы будем считать, что $a = 0{,}25$, т. е. $B = 0{,}5$.

Жидкая сера [15,52]. Известно, что при нагревании серы выше точки плавления вязкость жидкой серы сначала возрастает сравнительно медленно, а затем, в интервале 160—190° С, увеличивается очень быстро; при дальнейшем повышении температуры изменение вязкости снова становится обычным [17]. Из опыта найдено, что энергия активации вязкого течения при температурах ниже 160° С равна 7,04 *ккал*. Представляется вероятным, что молекулы жидкой серы, аналогично молекулам твердой, представляют собой деформированные восьмичленные кольца (S_8), и поэтому можно ожидать, что отношение $\Delta E_{исп.}/E_{вязк.}$ должно приблизительно равняться 3, так же как и для циклогексана. Значение $\Delta E_{исп.}$ при 120° С было найдено равным 2,59 *ккал* на грамм-атом [18], и, следовательно, $\Delta E_{исп.}$ для молекулы S_8 должно равняться 20,7 *ккал* на моль. Как указывалось выше, в интервале температур между 90 и 160° С $E_{вязк.} = 7{,}04$ *ккал*, и таким образом отношение $\Delta E_{исп.}/E_{вязк.}$ в этом случае действительно оказывается близким к 3.

Как показывает температурный коэфициент, энергия активации вязкого течения серы выше 250° С больше, чем энергия активации при температурах ниже 160° С. Однако получаемые величины зависят от того, производятся ли измерения при нагревании или при охлаждении. Во всяком случае сравнительно высокая энергия активации указывает на то, что единица течения при высоких температурах больше, чем при низких. Такой единицей может являться или большое кольцо или цепь. Повидимому, из этих двух возможностей последняя является более правдоподобной. Вероятно, при повышении температуры жидкости некоторые из связей между атомами серы разрываются, и часть величины кажущейся энергии активации течения обязана именно этому фактору. Однако при охлаждении постепенно начинается процесс рекомбинации, и потому энергия активации, найденная при этих условиях, ближе к истинной величине энергии активации течения.

Измерения вязкости, произведенные при охлаждении, показывают, что величина $E_{вязк.}$ приближенно равна 10 *ккал*. Следовательно, полагая, что отношение $\Delta E_{исп.}/E_{вязк.}$ равно 4, как для веществ с длинной цепью, для теплоты испарения единицы течения мы получим значение 40 *ккал*. Экспериментальная теплота испарения при температурах около 350° С составляет 2,05 *ккал* на грамм-атом [18]. Отсюда можно заключить, что подвижной сегмент содержит 40/2,05, т. е. около 20 атомов серы.

Общая средняя длина цепи атомов серы может быть приближенно вычислена из энтропии активации. Согласно сделанному предположению энтропия подвижного сегмента мала и поэтому уравнение (67) можно написать в виде

$$\Delta S^{\ddagger} = -0{,}5Z^{1/2}. \qquad (71)$$

Таким образом, средняя (по молекулярному весу) длина цепи может быть вычислена непосредственно из энтропии активации. В уравнении (71) значение коэфициента при $Z^{1/2}$ взято таким же, как и для линейных полиэфиров (стр. 480). Соответствующую энтропию можно найти при помощи уравнения (28), если известны вязкость, молярный объем и теплота активации течения. Для серы вычисления дают, что $\Delta S^{\ddagger} = -37$ *кал*/градус. Отсюда следует, что средняя (по молекулярному весу) длина цепи Z соответствует приближенно 5500 атомам серы.

Когда измерения вязкости производятся при возрастающей температуре жидкости, величина $E_{вязк.}$ получается равной 18,35 *ккал*. Следовательно, согласно изложенным выше соображениям, единица течения должна состоять из 36 атомов серы. Энтропия активации при этих условиях составляет 55 *кал*/градус, и средняя цепь должна состоять приближенно из 12 000 атомов. Вероятно, при любой температуре существуют равновесные смеси, состоящие из цепей различной длины, и если температура возрастает, то средняя длина цепи должна уменьшаться.

Иногда предполагают, что увеличение вязкости жидкой серы при температурах выше 160° С обязано разрушению колец S_8 и образованию относительно коротких цепей различной длины, которые переплетаются друг с другом [19]. Однако представление о длинных цепях серы кажется более правдоподобным, особенно если принять во внимание, что быстрое охлаждение жидкой серы приводит к образованию пластичной серы, которая, как известно, имеет волокнообразное строение.

Ассоциированные жидкости [52]. Поведение ассоциированных жидкостей, например гидроксильных соединений, в некоторых отношениях является аномальным. Вязкость таких жидкостей значительно выше, чем у аналогичных неассоциированных веществ, и она быстро уменьшается с ростом температуры. Зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ не

является линейной, и, следовательно, энергия активации вязкого течения зависит от температуры. В табл. 64 приведены данные для воды. В эту же таблицу включено отношение $\Delta E_{исп.}/E_{вязк.}$, которое увеличивается от 2,0 до 3,9 при возрастании температуры от 0 до 150° С.

Таблица 64

Данные о вязкости воды

Темп., °С	η, миллипуазы	$E_{вязк.}$, *ккал*	$\Delta E_{исп.}$, *ккал*	$\frac{\Delta E_{исп.}}{E_{вязк.}}$
0	17,95	5,06	10,18	2,01
50	5,49	3,42	9,61	2,81
100	2,84	2,80	8,98	3,20
150	1,84	2,11	8,28	3,90

Относительно высокое значение $E_{вязк.}$ при 0°, которое почти в два раза больше ожидаемого, должно быть приписано тому, что для достижения активированного состояния для течения в дополнение к обычной работе, требующейся для образования дырки, необходимо еще затратить энергию для разрыва водородных связей, которыми молекула воды связана с окружающими ее молекулами. Таким образом, наряду с нормальной энергией активации имеется энергия, которая может быть названа „структурной энергией активации", необходимой для того, чтобы обеспечить течение воды и других ассоциированных жидкостей. С увеличением температуры уменьшается число водородных связей, которые должны быть разорваны для того, чтобы могло происходить течение и, следовательно, энергия активации уменьшается. Повидимому, ее величина, найденная для воды при 150° С, свободна от сколько-нибудь значительного влияния структурных изменений. Высокое значение энергии активации течения воды и других ассоциированных жидкостей объясняет значительную вязкость этих веществ. Когда соединение содержит две или больше гидроксильных групп, как, например, глицерин или гликоль, вязкость очень велика вследствие большого числа водородных связей, которые должны быть разрушены при образовании активированного состояния для течения.

Энтропия активации течения. Ввиду высокой энергии активации течения ассоциированных жидкостей может показаться удивительным, что свободная энергия активации не обнаруживает такой аномалии (стр. 471). Учитывая, что $\Delta F^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$, это обстоятельство легко объяснить тем, что высокое значение теплоты активации $\Delta H^{\ddagger}$ компенсируется высоким положительным значением $\Delta S^{\ddagger}$, и таким образом свободная энергия активации $\Delta F^{\ddagger}$ остается нормальной.

Если, как это уже предполагалось выше, единицей течения даже в ассоциированных жидкостях является отдельная молекула и образование активированного состояния связано с разрывом определенного числа водородных связей, то, очевидно, энтропия активированного состояния должна быть заметно больше энтропии начального состояния. Другими словами, энергия активации течения $\Delta S^{\ddagger}$ должна быть относительно велика и положительна, что находится в согласии с тем экспериментальным фактом, что $\Delta F^{\ddagger}$ имеет нормальную величину, несмотря на высокое значение $\Delta H^{\ddagger}$ для ассоциированных жидкостей.

Выше было показано, что для молекул, имеющих сферическую или почти сферическую симметрию, $\Delta E_{\text{исп.}}/E_{\text{вязк.}}$ приближенно равно 3, в то время как для веществ, не имеющих сферической симметрии, это отношение равно 4. Это значит, что энергия активации течения у первых из них относительно велика, и, следовательно, в соответствии с полученными выше выводами для ассоциированных жидкостей, энтропия активации течения должна быть сравнительно высока. Это заключение находится в согласии с наблюдениями и указывает на то, что, как и можно было ожидать, нормальные жидкости с симметричными молекулами имеют плотную упаковку. Из веществ, для которых n равно 3, можно назвать азот, кислород, окись углерода и аргон (которые в жидком состоянии, вероятно, имеют плотную сферическую упаковку), а также бензол, нафталин и циклогексан.

Влияние давления на вязкость [20]. При выводе рассмотренных выше уравнений для вязкости предполагалось, что при образовании дырки молекулярного размера не совершается заметной работы против внешнего давления. Если принять во внимание тот факт, что вязкость жидкостей при постоянной температуре зависит от давления, то становится ясным, что образование дырки сопровождается увеличением общего объема системы. Если ΔV представляет собой это увеличение объема на моль активированных комплексов, т. е. на моль дырок, и если внешнее давление p постоянно, то можно написать

$$E_{\text{акт.}} = E_{\text{вязк.}} + p\Delta V. \quad (72)$$

Величина ΔV должна являться некоторой частью молярного объема V, и потому ΔV можно заменить на V/n', откуда

$$E_{\text{акт.}} = E_{\text{вязк.}} + \frac{pV}{n'} = \quad (73)$$

$$= \frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{n} + \frac{pV}{n'}, \quad (74)$$

где, аналогично стр. 472, $E_{\text{вязк.}}$ заменено отношением $\frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{n}$. Теперь уравнение (32) можно переписать в следующем виде:

$$\eta = \frac{N}{V}(2\pi mkT)^{1/2} v^{1/3}\, e^{(\Delta E_{\text{исп.}}/n + pV/n')RT}. \quad (75)$$

Чтобы определить величину n', представляющую собой отношение увеличения объема при течении к общему объему, можно применить следующий метод. Если давление p мало, то величиной $\frac{pV}{n'}$ в уравнении (75) можно пренебречь. Тогда, аналогично стр. 472, из уравнения (75) можно вычислить n, пользуясь экспериментальным значением η, измеренным при низком давлении, энергией испарения $\Delta E_{\text{исп.}}$ и свободным объемом v_f, определенным на основании измерений скорости звука в жидкости и в газе (стр. 460). При помощи этого значения n и экспериментальных значений η, полученных при высоких давлениях, из полного уравнения (75) можно вычислить n' для различных давлений и температур. Энергии испарения в каждом случае должны быть приведены к данному давлению при помощи соответствующего уравнения состояния для жидкости. Подобные вычисления были произведены для ряда веществ. В табл. 65 приведены результаты для всех изученных случаев, за исключением воды, которая ведет себя особым образом [9].

Таблица 65

Величины n' для нормальных жидкостей

Давление, кг/см²	н.-Пентан (30° C)	Этиловый эфир (52,6° C)	Бензол (25° C)	Изопентан (50° C)	Ртуть (0° C)
1000	6,0	—	5,5	8,0	—
2000	6,9	4,7	—	—	25,0
4000	8,5	6,0	—	—	23,0
6000	9,7	6,8	—	—	21,2
8000	10,4	7,2	—	—	—
10000	10,8	7,6	—	—	—

Приближенно можно считать, что n' не зависит от давления и что для всех веществ, за исключением металлов и ассоциированных жидкостей, значение n' лежит в интервале между 6 и 8.

Пользуясь средним значением n' для каждого вещества и вычисленными выше значениями n, можно определить отношение n'/n. Результаты такого сравнения для ряда веществ приведены в табл. 66.

Таблица 66

Сравнение n и n' для жидкостей

Вещества	n	n'	n'/n
н.-Пентан	4,4	7,8	1,8
Этиловый эфир	4,5	7,0	1,6
Бензол	3,3	5,5	1,7
Изопентан	4,4	8,0	1,8
Ртуть	11	23	2,1

Замечательно, что, несмотря на большие колебания в величинах n и n' для неметаллических жидкостей, отношение n'/n остается почти постоянным, и даже для ртути отклонение относительно мало. Это постоянство, а также и тот факт, что отношение n'/n не равно единице, должны иметь важное значение. Величина $\Delta\varepsilon_{исп.}$ представляет собой энергию*, требующуюся для образования дырки молекулярного размера, а $\frac{\Delta\varepsilon}{n}$ — ту энергию, которую необходимо затратить для образования дырки такой величины, чтобы могло происходить вязкое течение. С другой стороны, согласно определению n', величина такой дырки приблизительно составляет $\frac{1}{n'}$ часть дырки молекулярного размера. Поэтому можно было бы ожидать, что отношение n'/n не должно заметно отличаться от единицы. В действительности это не так, что означает отсутствие пропорциональности между величиной дырки и энергией, необходимой для ее образования. Из табл. 66 следует, что работа, необходимая для образования дырки размером, в семь раз меньшим молекулярного, составляет примерно одну четвертую часть энергии испарения на молекулу. Если семь таких дырок соединятся и образуют одну дырку молекулярного размера, то должна освободиться энергия, приближенно равная

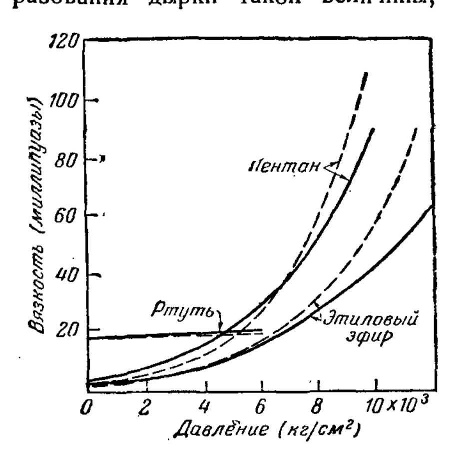


Рис. 124. Наблюденная и вычисленная зависимость вязкости от давления (*Фриш, Эйринг и Кинкэйд*).

$$\left(\frac{7}{4} - 1\right)\varepsilon_{исп.}, \text{ т.е. } 0{,}75\varepsilon_{исп.}.$$

Приняв, что отношение n'/n имеет постоянное значение 1,75, при помощи уравнения (75) можно вычислить вязкость жидкости при разных давлениях, если известна зависимость энергии испарения от объема или давления. Для этой цели можно воспользоваться соотношением $\frac{\partial E}{\partial V} = (\alpha/\beta)\,T - p$, где α — термический коэфициент расширения, а β — сжимаемость. Такого рода вычисления были проделаны для этилового эфира, н.-пентана и ртути при различных давлениях. Полученные результаты и экспериментальные данные изображены графически на рис. 124. Согласие между наблюденными (сплошные линии) и вычисленными (пунктирные линии) значениями следует признать удовлетворительным. Таким образом, можно достаточно точно предсказывать, как влияет давление на вязкость нормальных жидкостей.

* Величина $\Delta\varepsilon_{исп.}$ равна энергии испарения, приходящейся на молекулу, т. е. $\Delta E_{исп.}/N$, где N — число Авогадро.

Поведение воды не подчиняется уравнению (75) и в этом отношении составляет исключение. Величина n' для воды зависит от давления, что видно из табл. 67, в которой приведены результаты расчетов при 0° C для различных значений n.

Таблица 67

Значения n' для воды при 0° C

Давление, кг/см²	$n=2$	$n=4$	$n=5{,}4$
1000	—	16,1	124
2000	32	16	14
3000	19	11	9,7
4000	14	8,8	8,0
5000	10,6	7,7	7,2

Уменьшение n' при увеличении давления можно приписать изменениям в структуре воды. Вероятно, при низких давлениях вода имеет открытую структуру с координационным числом 4, и при этом для течения не требуется заметного дополнительного объема, т. е. n' велико. По мере возрастания давления открытая структура, повидимому, разрушается, и при высоких давлениях для образования активированного состояния течения требуется дополнительный объем такой же относительной величины, как и в соединениях, не содержащих гидроксильной группы. При высоких давлениях величина n' приближается к постоянному значению. При этом интересно отметить, что для значений n, лежащих между 4 и 5, отношение n'/n получается несколько меньшим 2, как и для нормальных жидкостей. Можно ожидать, что подобным же образом будут вести себя спирты и другие вещества, в которых в твердом состоянии имеются водородные связи.

Число дырок n_h, приходящихся на моль жидкости, равно $(V - V_s)v_h$, где V — молярный объем жидкости, V_s — молярный объем твердого тела, не содержащего дырок, а v_h — увеличение объема, необходимое для образования одной дырки. Если $v_s = \frac{V_s}{N}$ представляет собой объем одной молекулы, то, согласно соображениям, высказанным на стр. 466, v_h равно $\frac{v_s}{n'} = \frac{V_s}{Nn'}$ и, следовательно,

$$n_h = \frac{V - V_s}{V_s}\,Nn', \tag{76}$$

откуда

$$\frac{n_h}{N}=\frac{V-V_s}{V_s}n'. \qquad (77)$$

На стр. 469 было показано, что для многих простых веществ отношение n_h/N при температуре плавления равно 0,54, и, следовательно,

$$n'\frac{V_m-V_s}{V_s}=0{,}54, \qquad (78)$$

где V_m — молярный объем жидкости при температуре плавления. Для ряда неметаллических веществ отношение $\frac{V_m-V_s}{V_s}$ приблизительно равно 0,1, и, следовательно, n' приближенно равняется 5—6, что в общем находится в согласии с данными табл. 66. Для ртути, натрия, калия, рубидия и цезия отношение $(V_m-V_s)/V_s$ приближенно равно 0,25, и, таким образом, значение n', как это было найдено выше для ртути, лежит около 25 [8].

Вязкость молекулярных пленок [21]. Тем же путем, которым были получены уравнения для трехмерного течения жидкости, можно получить формулу для вязкости поверхностных пленок, т. е. для случая, когда движение является двухмерным.

Сдвигающая сила, действующая на отдельную молекулу на поверхности, теперь равна $f\lambda_2$, и так как она действует на расстоянии $\frac{1}{2}\lambda$, то энергия активации для движения молекулы в прямом направлении уменьшается на $\frac{1}{2}f\lambda_2\lambda$, а для движения в обратном направлении увеличивается на ту же величину. Согласно соображениям, высказанным на стр. 463, из этого следует, что

$$\Delta u=\lambda k\left(e^{1/2 f\lambda_2\lambda/kT}-e^{-1/2 f\lambda_2\lambda/kT}\right). \qquad (79)$$

Предполагая, что $2kT\gg f\lambda_2\lambda$, это выражение можно разложить в ряд. Подставляя соответствующее значение k, получим

$$\eta=\frac{\lambda_1 h}{\lambda_2\lambda^2}\cdot\frac{F}{F_{\ddagger}}e^{\varepsilon_0/kT}. \qquad (80)$$

Если приближенно положить λ равным λ_1, то найдем

$$\eta=\frac{h}{\lambda_2\lambda_1}\cdot\frac{F}{F_{\ddagger}}e^{\varepsilon_0/kT}, \qquad (81)$$

или

$$\eta=\frac{h}{\lambda_2\lambda_1}e^{\Delta F^{\ddagger}/RT}. \qquad (82)$$

Применяя тот же метод, что и выше, можно показать, что $\lambda_2\lambda_1$ равняется площади поперечного сечения единицы двухмерного течения. Если эту единицу течения можно отождествить с молекулой, то произведение $\lambda_2\lambda_1$ заменится величиной $\frac{A}{N}$, где A — площадь поперечного сечения на моль. Таким образом, можно написать уравнение

$$\eta=\frac{hN}{A}e^{\Delta F^{\ddagger}/RT}, \qquad (83)$$

которое является двухмерным аналогом уравнения (27).

Пользуясь экспериментальными данными для поверхностной вязкости, можно вычислить значения свободной энергии активации $\Delta F^{\ddagger}$ течения в мономолекулярной пленке. В табл. 68 эти значения сопоставлены со значениями $\Delta F^{\ddagger}$ для трехмерного вязкого течения тех же веществ.

Таблица 68

Сравнение свободных энергий активации для двух- и трехмерного течения

Вещество	$\Delta F^{\ddagger}$ для пленки, *ккал*	$\Delta F^{\ddagger}$ для жидкости, *ккал*	Отношение
Миристиновая кислота	10,36	5,77 (70°)	1,80
Пальмитиновая кислота	10,90	5,92	1,84
Стеариновая кислота .	11,03	6,30	1,75
Олеиновая кислота . .	10,36	6,22 (20°)	1,67
Цетиловый спирт . .	15,20	5,80	2,62

Свободная энергия активации течения в поверхностном слое приближенно в два-три раза больше, чем для обычного трехмерного течения. Это, вероятно, объясняется тем, что в первом случае размеры единицы течения несколько больше, чем во втором. Эта разница в свою очередь может быть обусловлена либо ассоциацией углеводородных цепей в горизонтальной плоскости, либо сольватацией полярных групп. Если происходит сольватация, то каждая молекула жидкости, расположенная на поверхности, при течении притягивается нижележащими молекулами жидкости. Во всяком случае свободная энергия активации должна быть больше, чем при трехмерном течении чистой жидкости.

Влияние сжатия мономолекулярной поверхностной пленки, т. е. увеличение поверхностного давления, аналогично влиянию увеличения внешнего давления на вязкость жидкостей. Если в уравнение (83) $\Delta F^{\ddagger}$ представить в виде разности $\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$, то, предполагая $\Delta S^{\ddagger}$ постоянным, можно написать

$$\eta=Be^{\Delta H^{\ddagger}/RT}. \qquad (84)$$

Величину $\Delta H^{\ddagger}$ можно заменить суммой $\Delta E^{\ddagger}+p\Delta A$, где второй член учитывает то обстоятельство, что при образовании активированного состояния происходит расширение ΔA, и поэтому должна быть затрачена некоторая работа против поверхностного давления. Если $\Delta E^{\ddagger}$ отождествить с экспериментальной энергией активации $E_{\text{вязк.}}$ для поверхностной вязкости при нулевом давлении, то уравнение (84) примет вид

$$\eta = Be^{(E_{\text{вязк.}}+p\Delta A)/RT} = \quad (85)$$

$$= Be^{E_{\text{вязк.}}/RT}\cdot e^{p\Delta A/RT}. \quad (86)$$

Если величину $Be^{E_{\text{вязк.}}/RT}$, представляющую собой поверхностную вязкость при нулевом давлении, обозначить через η_0, то

$$\eta = \eta_0 e^{p\Delta A/RT} \quad (87)$$

или

$$\ln\eta = \ln\eta_0 + \frac{p\Delta A}{RT}. \quad (88)$$

Если ΔA постоянно для данного вещества и не зависит от давления, что, повидимому, справедливо для широкого интервала значений поверхностного давления, то

$$\lg\eta = \lg\eta_0 + pc, \quad (89)$$

где c — константа. Справедливость этого уравнения была подтверждена Бойдом и Гаркинсом при экспериментальном исследовании поверхностных пленок [22]. Кроме того, измеренные значения c находятся в согласии с ожидаемыми. Как видно из уравнения (88), c равняется $\frac{\Delta A}{RT}$. Если принять, что ΔA равно площади поперечного сечения единичной углеводородной цепи, умноженной на число Авогадро, то c при 25° С оказывается равным 0,054. Экспериментальные значения лежат между 0,022 и 0,076.

Неньютоновское течение [49]. Как было показано выше, если принять, что $2kT \gg f\lambda_2\lambda_3\lambda$, то из уравнения для вязкости исчезает величина f. Таким образом, вязкость оказывается не зависящей от сдвигающей силы, как и должно быть для ньютоновской жидкости. Если же система имеет жесткую структуру такую, как у различных гелей, лиофильных золей и стекол, величина f должна быть большей, и, следовательно, $f\lambda_2\lambda_3\lambda$ становится больше $2kT$. Предполагая, что произведение $\lambda_2\lambda_3\lambda$ больше $2kT$ или приближенно равно этой величине, получим

$$\sinh\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT} \approx e^{{}^1\!/_2 f\lambda_2\lambda_3\lambda/kT}. \quad (90)$$

При этом уравнение (22) принимает вид

$$\eta = \frac{f\lambda_1 h}{\lambda kT}\cdot\frac{F}{F_{\ddagger}}\, e^{(\varepsilon_0 - {}^1\!/_2 f\lambda_2\lambda_3\lambda)/kT}. \quad (91)$$

Это уравнение может быть переписано следующим образом:

$$\eta = Afe^{(a-bf)/T}, \quad (92)$$

где $A=\frac{\lambda_1 hF}{\lambda kTF_{\ddagger}}$, $a=\frac{\varepsilon_0}{k}$ и $b=\frac{1}{2}\lambda_2\lambda_3\lambda/k$. Из уравнения (92) видно, что теперь вязкость больше не является не зависящей от сдвигающей силы, и, следовательно, течение не будет ньютоновским*. Следует отметить, что поскольку величина $a-bf$ входит в экспоненциальный член, вязкость должна уменьшаться при увеличении сдвигающей силы. Это заключение находится в согласии с экспериментальными наблюдениями.

Было найдено, что вязкость суспензии сырого провальцованного каучука точно следует уравнению (92) при наличии сдвигающих сил величиною от $84\cdot10^4$ до $190\cdot10^4$ дин/$см^2$ и приближенно подчиняется этому уравнению даже при бо́льших силах, причем величины A, a и b определены эмпирически графическим путем [23]. Для одного из сортов каучука наилучшее согласие с экспериментальными данными было найдено при значениях $A=1{,}65\cdot10^{-4}$, $a=5{,}10\cdot10^3$ и $b=1{,}28\cdot10^{-3}$. Так как a равно ε_0/R, где ε_0 — энергия активации, приходящаяся на единицу течения, то в случае, когда сдвигающая сила мала, соответствующая энергия на „моль" равна aR, где R — газовая постоянная. Таким образом, оказывается, что $E_{\text{вязк.}}$ для сырого провальцованного каучука равно $5{,}1\cdot10^3\cdot2$ *кал*, т. е. 10,2 *ккал*. Если единица течения имеет форму цепочки, то теплота испарения должна быть в четыре раза больше этой величины (ср. стр. 476), т. е. должна быть 40,8 *ккал*. Цепи в каучуке, вероятно, состоят из большого числа изопреновых остатков, а так как молярная теплота испарения изопрена равна 4 *ккал*, то вероятно, что подвижной сегмент состоит приблизительно из 10 изопреновых радикалов. Каждая молекула изопрена содержит цепь из четырех атомов углерода, и таким образом единица течения представляет собой цепь приблизительно из 40 атомов. Вычисленная при помощи уравнения (28) энтропия активации течения равна 42 *кал*/градус. При помощи упрощенного уравнения (71) для соотношения между $\Delta S^{\ddagger}$ и средней общей длиной цепи можно оценить длину молекулы сырого провальцованного каучука примерно в 7 000 атомов углерода [15].

Множитель в уравнении (92) равен $\frac{1}{2}\lambda_2\lambda_3\lambda/k$, и так как b для сырого провальцованного каучука равняется $1{,}28\cdot10^{-3}$, то „вязкостный объем" $\lambda_2\lambda_3\lambda$ равен $3{,}5\cdot10^{-19}$ $см^3$. Согласно сделанному выше расчету,

* Другая возможная интерпретация неньютоновского течения, основанная на изменении структуры или механизма течения при изменении скорости течения, рассмотрена Каузманом и Эйрингом [*J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3113 (1940)].

единица течения в этом случае состоит из 40 углеродных атомов, и, следовательно, ее длина составляет примерно $50 \cdot 10^{-8}$ *см*. Диаметр цепи равен приближенно $5 \cdot 10^{-8}$ *см*. Если расстояние, на которое передвигается единица течения при каждом скачке, остается приблизительно одним и тем же, то можно ожидать, что вязкостный объем равен $1{,}25 \cdot 10^{-21}$ *см*³, что значительно меньше экспериментального значения. Это расхождение можно объяснить, вероятно, тем, что молекула каучука, имеющая небольшое сечение, оказывает сдвигающему усилию сопротивление на сравнительно большой площади.

Вязкость смесей*. Были сделаны многочисленные попытки вывести уравнение, связывающее вязкость смеси с ее составом и вязкостью веществ, из которых она состоит. Однако ни одна из них не может считаться удовлетворительной, особенно в случае тех жидких систем, поведение которых заметно отклоняется от идеального [24].

Мы будем предполагать, что вязкое течение состоит в передвижении молекулы из одного положения равновесия в другое и что в смеси два вещества не взаимодействуют друг с другом, т. е. что система идеальна. Тогда при помощи уравнений (14) — (21), считая, что величины λ одинаковы для обоих компонентов, можно показать, что

$$\varphi = N_1\varphi_1 + N_2\varphi_2, \tag{93}$$

где φ — текучесть смеси, а φ_1 и φ_2 — текучести того и другого компонента, молярные доли которых соответственно равны N_1 и N_2. Однако следует отметить, что уравнение (93) предполагает еще одно условие, а именно, что свободная энергия активации, которая, как это уже было показано, представляет собой определенную часть энергии образования дырки, остается той же самой как для смеси, так и для жидкости. Такое допущение довольно неправдоподобно. Для смеси целесообразнее принять среднее значение, $N_1\Delta F_1^{\ddagger} + N_2\Delta F_2^{\ddagger}$. Так как уравнение (27) для чистого вещества может быть написано в виде

$$\varphi = (V/hN)e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT},$$

то аналогичное уравнение для текучести смеси будет иметь вид:

$$\varphi = \frac{V_{1,2}}{hN} e^{-(N_1\Delta F_1^{\ddagger} + N_2\Delta F_2^{\ddagger})/RT}, \tag{94}$$

где $V_{1,2}$ — средний молярный объем компонентов. Отметим, что если V_1 и V_2 не очень сильно отличаются друг от друга, то $V_{1,2}$ должно иметь приблизительно то же значение, что и V_1 или V_2. В этом случае уравнение (94) можно переписать следующим образом:

$$\lg\varphi = N_1 \lg\varphi_1 + N_2 \lg\varphi_2. \tag{95}$$

Это не что иное, как уравнение, которое предложил Кендалл [25].

Проверка уравнения (94) показала, что оно оправдывается только для смесей подобных жидкостей. Системы, состоящие из заметно различающихся веществ, например из бензола и спирта, имеют значительно меньшую вязкость. Системы, в которых происходит образование соединений, например хлороформ и эфир, имеют вязкость более высокую, чем вычисленное значение. Исследование показало, что для большого числа жидких систем отклонения наблюденных значений свободных энергий активации течения смесей от линейного аддитивного закона, выраженного уравнением (94), пропорциональны отклонениям от закона Рауля [12]. Сравнение производилось для состава смеси, отвечающего 50 молярным процентам, при котором наблюдаются наибольшие отклонения от идеального поведения. Было установлено, что отклонение величины $\Delta F^{\ddagger}$ для вязкости от аддитивного значения равно $\Delta F_m/2{,}45$, где ΔF_m представляет собой „избыточную свободную энергию смешения", являющуюся мерой отклонения от закона Рауля [26]. Интересно отметить, что здесь появляется то же самое число 2,45, которое равно отношению энергии испарения или работы, требующейся для образования дырки в жидкости, к свободной энергии активации вязкого течения.

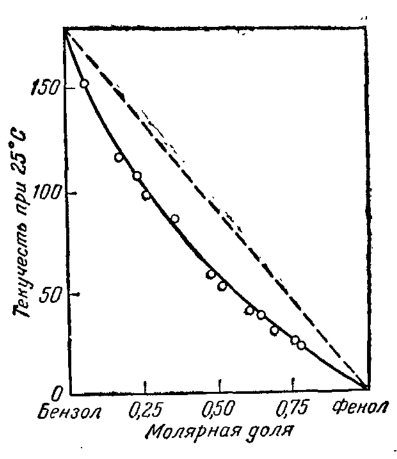


Рис. 125. Наблюденные и вычисленные текучести смесей бензола и фенола *(Розевир, Пауэл и Эйринг)*.

Если воспользоваться этой связью между отклонением от уравнения (94) и избыточной свободной энергией при смешении, уравнение (94) можно записать следующим образом:

$$\varphi = \frac{V_{1,2}}{hN} e^{-[(N_1\Delta F_1^{\ddagger} + N_2\Delta F_2^{\ddagger}) - \Delta F_m/2{,}45]/RT} \tag{96}$$

или, так как $\Delta F^{\ddagger}$ равно $\Delta E_{исп.}/2{,}45$,

$$\varphi = \frac{V_{1,2}}{hN} e^{-(N_1\Delta E_1 + N_2\Delta E_2 - \Delta F_m)/2{,}45RT}. \tag{97}$$

Уравнения (96) и (97) можно проверить, если известна упругость паров смеси при различных температурах, что необходимо для вычисления ΔF_m. Так как поправочный член введен эмпирически, то

* Теорию вязкости смесей см. в книге Я. И. Френкеля „Кинетическая теория жидкостей", 1945 г. *(Прим. ред.)*

понятно, что исправленное уравнение (97) дает превосходное согласие с экспериментом даже в случае таких систем, как смеси углеводородов с ассоциированными жидкостями. На рис. 125 кружками показаны опытные значения текучести смесей бензола и фенола. Сплошная линия передает значения, вычисленные по уравнению (97), а пунктирная линия отвечает идеальному закону уравнения (94).

ДИФФУЗИЯ

Диффузия как процесс, протекающий с определенной скоростью [27]. Процесс диффузии можно трактовать тем же способом, который был применен при рассмотрении вязкости, поскольку очевидно, что эти два свойства связаны друг с другом.

Классическое рассмотрение проблемы диффузии в растворах основывается на уравнении Вант-Гоффа $P = cRT$, связывающем осмотическое давление P с концентрацией c, причем предполагается, что движущей силой диффузии является осмотическое давление, а движение молекул растворенного вещества подчиняется закону Стокса. Первые два допущения, вероятно, оправдываются только в очень разбавленных растворах, а последнее может быть справедливо только в том случае, когда диффундирующие молекулы значительно больше молекул окружающей среды. Несмотря на эти ограничения, при рассмотрении диффузии часто применяют уравнение Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}, \tag{98}$$

где коэфициент диффузии D определяется уравнением*

$$ds = -DA\frac{dc}{dx}dt. \tag{99}$$

Здесь ds означает количество растворенного вещества, проходящее через сечение площадью A за время dt, когда градиент концентрации равен $\frac{dc}{dx}$, причем расстояние x отсчитывается в направлении диффузии.

Более удовлетворительную трактовку диффузии, свободную от недостатков приближенного классического решения, дает теория абсолютных скоростей реакции.

Процесс диффузии очень похож на процесс вязкого течения, за исключением того, что в диффузии принимают участие неодинаковые молекулы. Для того чтобы в растворе происходила диффузия, молекулы растворенного вещества и растворителя должны скользить друг относительно друга. Пусть расстояние между двумя последовательными положениями равновесия*, т. е. расстояние, на которое переносится молекула растворенного вещества при каждом скачке, равно λ. Тогда зависимость стандартной свободной энергии от расстояния может быть представлена кривой, изображенной на рис. 126. При этом мы будем считать, что стандартная свободная энергия остается одинаковой во всех положениях равновесия, которые молекулы занимают в процессе диффузии. Очевидно, это условие может выполняться только для идеального раствора, так как для того, чтобы происходила диффузия, концентрации в начальном и в конечном состоянии должны быть различны. Поэтому излагаемая ниже трактовка применима только к идеальным системам или к настолько разбавленным растворам, что их поведение можно считать идеальным. Поправки, которые следует внести для учета отклонений от идеальности, будут рассмотрены ниже.

* Отрицательный знак учитывает то обстоятельство, что диффузия происходит в направлении уменьшения концентрации.

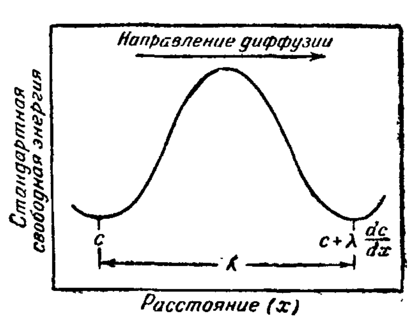


Рис. 126. Барьер свободной энергии для диффузии в идеальном растворе.

Следует отметить, что если стандартная свободная энергия остается одинаковой как в начальном, так и в конечном состоянии и если энергетический барьер является симметричным, то свободная энергия активации должна быть одинаковой как для прямого, так и для обратного направления диффузии. Таким образом, константа скорости k должна оставаться одной и той же для потока в любом направлении.

Концентрации растворенных молекул в молях на кубический сантиметр в начальном и конечном состоянии соответственно равны c и $c + \lambda\frac{dc}{dx}$**, так как $\frac{dc}{dx}$ представляет собой градиент концентрации и λ — расстояние между двумя последовательными положениями равновесия. Число молекул, двигающихся в прямом направлении, т. е. слева направо, через сечение площадью в 1 $см^2$, дается уравнением

$$v_f = Nc\lambda k \text{ молекул} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}, \tag{100}$$

где N — число Авогадро, а k — константа скорости диффузии, т. е. число переходов молекулы из одного положения равновесия в другое

* Заранее невозможно указать, относится ли положение равновесия к растворителю или растворенному веществу. В случае больших молекул или ионов оно, вероятно, относится к растворителю (см. стр. 497).

** Так как концентрация уменьшается в направлении диффузии, то $\frac{dc}{dx}$ отрицательна и, таким образом, $c + \lambda\left(\frac{dc}{dx}\right)$ меньше c.

за одну секунду. Подобным же образом скорость движения в обратном направлении, справа налево, равна

$$v_b = N\left(c + \lambda \frac{dc}{dx}\right)\lambda k \text{ молекул}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}. \qquad (101)$$

Результирующее течение происходит слева направо, и его скорость равна

$$v = -N\lambda^2 k \frac{dc}{dx} \text{ молекул}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}. \qquad (102)$$

Из уравнения (99) следует, что результирующее количество вещества $\frac{ds}{dt}$, прошедшего через площадь в 1 $см^2$ ($A = 1$) за одну секунду можно выразить через коэфициент диффузии следующим образом:

$$v = -DN\frac{dc}{dx} \text{ молекул}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}, \qquad (103)$$

причем число Авогадро введено, чтобы перейти от молей к молекулам. Следовательно,

$$DN\frac{dc}{dx} = N\lambda^2 k\frac{dc}{dx} \qquad (104)$$

или

$$D = \lambda^2 k. \qquad (105)$$

Как уже упоминалось, это уравнение справедливо только для идеальных растворов или для разбавленных растворов, поведение которых приближается к идеальному.

Если λ и k для диффузии можно отождествить с соответствующими величинами для вязкости, как это в частности имеет место в случае самодиффузии, то эти величины можно ввести в уравнение (21), и тогда получится, что

$$D = \frac{\lambda_1 kT}{\lambda_2\lambda_3\eta}. \qquad (106)$$

Эту формулу интересно сравнить с классическим уравнением (98), которое вместо $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ содержит $6\pi r$. Хотя обе эти величины одного порядка, а именно 10^{-8} *см*, они все же могут отличаться примерно в 10 раз. Строго говоря, эти два уравнения несравнимы, потому что уравнение Стокса-Эйнштейна основывается на допущении, что диффундирующие молекулы велики, а среда является непрерывной и к ней применимы законы классической гидродинамики, тогда как при выводе уравнения (106) предполагается, что диффундирующие молекулы и молекулы среды имеют близкие размеры.

Если большая молекула или ион диффундирует или мигрирует под действием электрического тока в растворителе, состоящем из относительно небольших молекул, то маловероятно, чтобы скорость процесса определялась скоростью перехода молекул растворенного вещества из одного положения равновесия в другое, так как работа, требующаяся для образования необходимого пространства, была бы

очень велика. Поэтому гораздо вероятнее, что скорость диффузии определяется переходом молекул растворителя, происходящим в одном направлении, причем большие молекулы растворенного вещества двигаются в обратном направлении, занимая места, освободившиеся в результате движения молекул растворителя. Это предположение подтверждается наблюдениями; температурные коэфициенты диффузии больших молекул и электропроводности больших ионов совпадают с температурным коэфициентом вязкости данного растворителя. Очевидно, в таких случаях скорость диффузии определяется движением молекул растворителя.

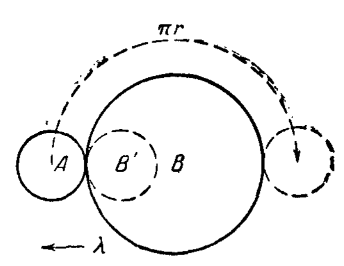


Рис. 127. Диффузия крупной молекулы B вследствие движения небольшой молекулы растворителя A.

Характер такого движения схематически представлен на рис. 127. Небольшая молекула растворителя A двигается по направлению, указанному стрелкой, до тех пор, пока в результате ряда скачков из одного положения равновесия в другое она не достигнет положения, показанного пунктирным кружком. Затем большая молекула растворенного вещества B диффундирует налево, чтобы занять пространство, освобожденное молекулой растворителя. Поэтому, для того чтобы диффундирующая молекула могла пройти справа налево расстояние λ, равное расстоянию между двумя последовательными положениями равновесия молекулы растворителя, последняя должна передвинуться, по крайней мере на расстояние πr, где r — радиус большой диффундирующей молекулы. Если бы молекула растворенного вещества была мала, как, например, молекула, обозначенная на рис. 127 через B', то она при каждом скачке молекулы растворителя должна была бы проходить справа налево приблизительно расстояние λ. Отсюда следует, что

$$D_l = D_s\left(\frac{\lambda}{a\pi r}\right), \qquad (107)$$

где D_l и D_s — коэфициенты диффузии больших и малых молекул в одном и том же растворителе, a — множитель, близкий к единице, учитывающий тот факт, что молекула A может и не двигаться по кратчайшему пути вокруг B. Выражение для D_s дается уравнением (106), которое можно переписать в виде $D_s = kT/\lambda\eta$. Подставляя это выражение в уравнение (107), получим

$$D_l = \frac{kT}{a\pi r\eta}. \qquad (108)$$

Согласно уравнению Стокса-Эйнштейна (98), множитель a в уравнении (108) должен быть равен 6. Как было сказано выше, это соответствует допущению, что растворитель представляет собой непрерывную среду. Тем не менее весьма вероятно, что при диффузии больших

молекул в растворителе, состоящем из небольших молекул, величина a не должна сильно отличаться от шести.

Проверка диффузионных уравнений. Так как уравнение (106) должно выполняться точно в случае самодиффузии, то его лучше всего можно проверить по данным для диффузии тяжелой воды в легкую [28]. На основании измеренных при 0 и 45° С значений вязкости и коэфициента диффузии по уравнению (106) была вычислена величина $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$, оказавшаяся равной $1{,}43 \cdot 10^{-7}$ *см* при 0° С и $1{,}38 \cdot 10^{-7}$ *см* при 45° С. Если допустить, что произведение $\lambda_1\lambda_2\lambda_3$ представляет собой эффективный объем одной молекулы (ср. стр. 464), то его можно вычислить из молярного объема. Зная величины $\frac{\lambda_2\lambda_3}{\lambda_1}$ и $\lambda_1\lambda_2\lambda_3$, можно получить следующие результаты [1]:

	0° С	45° С
λ_1	$1{,}44 \cdot 10^{-8}$	$1{,}47 \cdot 10^{-8}$ *см*
$(\lambda_2\lambda_3)^{1/2}$	$4{,}54 \cdot 10^{-8}$	$4{,}50 \cdot 10^{-8}$ »

Отсюда видно, что λ_1 меньше, чем $(\lambda_2\lambda_3)^{1/2}$ и, следовательно, вероятно, меньше, чем λ_2 и λ_3. Этого можно было ожидать, если учесть, что плоскость течения при диффузии стремится совпасть с плоскостью молекулы воды, так как течение в этом направлении происходит легче всего. Если применить уравнение (98), основанное на законе Стокса, то для r получается значение $0{,}78 \cdot 10^{-8}$ *см* при 0° С и $0{,}73 \cdot 10^{-8}$ *см* при 45°. Эти значения для молекулы воды, очевидно, слишком малы.

Величины λ и k не обязательно должны быть одинаковыми для диффузии молекулы растворенного вещества в растворителе и для вязкого течения растворителя*. Поэтому уравнение (108) не является строгим. Находя из уравнений (21) и (105) произведение $D\eta$, видим, что последнее пропорционально $\lambda_1/\lambda_2\lambda_3$, даже если величины $\lambda^2 k$ в том и в другом уравнении не одинаковы. Таким образом, нельзя считать неожиданным, что существует некоторое соотношение между произведением $D\eta$ и молярным объемом растворителя [50]. Интересно отметить, что при диффузии иода в различных растворителях, близких по своей природе, $D\eta$ возрастает с увеличением молярного объема. В табл. 69 приведены некоторые примеры, иллюстрирующие эту закономерность [29].

Таблица 69

Молярные объемы и $D\eta$ для различных растворителей при 19,9° С

Растворители	Молярный объем	$D\eta$
Дибромэтан	87	1 232
Тетрабромэтан . .	117	1 544
Хлороформ	81	1 062
Четыреххлористый углерод	97	1 128
Этилацетат	98	850
Изоамилацетат . .	149	933

Температурный коэфициент диффузии. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, удельная скорость диффузии определяется следующим выражением:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\ddagger}}{F} e^{-\varepsilon_0/kT}, \tag{109}$$

где $F_{\ddagger}$ — сумма состояний активированного комплекса, а F — исходных молекул, и ε_0 — энергия активации на молекулу при 0°К. Поэтому естественно ожидать, что, аналогично коэфициенту вязкости, коэфициент диффузии экспоненциально зависит от температуры [30]. Кроме того, как и при вязком течении, при диффузии каждый отдельный переход молекулы из одного положения равновесия в другое связан с образованием дополнительного свободного пространства, хотя размер этой дырки не обязательно должен равняться размеру молекулы. Таким образом, энергию активации для диффузии (на моль), $E_{\text{дифф.}}$, можно принять равной $1/n$ части энергии испарения

$$E_{\text{дифф.}} = \frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{n}. \tag{110}$$

На основании точных данных [31] о диффузии тетрабромэтана в тетрахлорэтане можно сделать заключение, что экспоненциальная зависимость между коэфициентом диффузии и температурой соблюдается строго, причем энергия активации равна 3490 *кал*. Энергия активации вязкости тетрахлорэтана, вычисленная из температурного коэфициента вязкости, равняется 2995 *кал*. Это значение почти в три раза меньше теплоты испарения тетрахлорэтана. Данные для тетрабромэтана отсутствуют. Однако, если принять, что константа Трутона для этого вещества совпадает с константой Трутона для тетрахлорэтана, то можно найти теплоту испарения, которая оказывается равной 11 230 *кал*, и,

* Константа скорости диффузии зависит от свободной энергии активации процесса, определяющего скорость. Эта свободная энергия, вероятно, связана с молярными долями обоих компонентов и соответствующих величин $\Delta F^{\ddagger}$ (ср. стр. 492). Как отмечалось выше, только для очень разбавленных растворов или для очень больших молекул свободная энергия активации диффузии соответствует чистому растворителю и, следовательно, является той же самой, что и для вязкости растворителя. При этих условиях λ и k будут одинаковыми как для вязкости, так и для диффузии.

следовательно, энергия активации вязкости, равная одной трети этой величины, составляет 3745 *кал*. Интересно отметить, что среднее значение энергии активации для двух рассматриваемых галоидэтанов, равное 3370 *кал*, почти в точности равно энергии активации диффузии. Таким образом, в процессе диффузии движение одной молекулы относительно другой требует свободной энергии, значение которой лежит между значениями свободной энергии активации вязкого течения каждого из этих веществ в отдельности.

Как было сказано выше (стр. 483), энергия активации вязкого течения воды уменьшается с увеличением температуры. Этот факт был объяснен на основе гипотезы о водородных связях. Очевидно, аналогичную закономерность можно ожидать также и в случае диффузии различных веществ в водных растворах. Результаты измерений диффузии маннита в воде [32] находятся в согласии с теоретическими ожиданиями. Энергия активации падает от 6600 *кал* при температуре 0—10°С до 3800 *кал* при температуре 60—70°С. Эти значения приблизительно на 1 *ккал* больше соответствующих значений для энергии активации вязкого течения. Разницу легко объяснить, если учесть большой размер молекул маннита и их большую склонность к образованию водородных связей. Данных о коэфициентах диффузии в водных растворах при различных температурах пока немного. Но в общем имеющиеся данные для энергии активации диффузии находятся в удовлетворительном согласии с энергиями активации вязкого течения воды в тех же интервалах температуры [50].

Было замечено, что растворенные вещества, имеющие значительные коэфициенты диффузии, неизменно отличаются малыми температурными коэфициентами диффузии [38]. Из уравнений (105) и (109) следует, что коэфициент диффузии может быть выражен как

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_\ddagger}{F} e^{-\varepsilon_0/kT}. \qquad (111)$$

Отсюда видно, что, вообще говоря, высокое значение D предполагает малую величину энергии активации и, следовательно, небольшой температурный коэфициент; это и наблюдается в действительности. Такое обратное соотношение между коэфициентом диффузии и ее температурным коэфициентом наблюдалось, например, при диффузии бромоформа и иода в различных средах. Качественно это означает, что более медленно диффундирующие вещества при переходе в активированное состояние должны образовать дырки сравнительно больших размеров. При этом энергия активации, а, следовательно, температурный коэфициент диффузии, должны быть соответственно больше [50].

Так как $(F_\ddagger/F)\, e^{-\varepsilon_0/kT}$ равняется $K^\ddagger$, то уравнение (111), как обычно (стр. 190), можно переписать следующим образом:

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}. \qquad (112)$$

Вследствие того, что диффузия сопровождается очень малым изменением объема (ср. стр. 200), уравнение (112) можно написать в следующем виде:

$$D = e\lambda^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-E/RT}, \qquad (113)$$

где E — опытная энергия активации, находимая из уравнения $D = Ae^{-E/RT}$. Здесь A и E можно найти из экспериментальных значений коэфициентов диффузии при двух или нескольких температурах, и, следовательно, при помощи уравнения (113) можно вычислить величину $\lambda^2 e^{\Delta S^\ddagger/R}$ или квадратный корень из нее. Некоторые из полученных таким образом результатов приведены в табл. 70 [34].

Таблица 70

Энтропийный множитель для диффузии

Система, в которой происходит диффузия	$A \cdot 10^3$ $см^2 \cdot сек^{-1}$	E, *ккал*	$\lambda(e^{\Delta S^\ddagger/R})^{1/2}$ Å
Вода в воде	197	5,30	11,0
Фенол в метиловом спирте	3,4	3,15	1,4
Фенол в бензоле	3,16	3,08	1,4
Тетрабромэтан в тетрахлорэтане	1,68	1,68	1,0
Бром в сероуглероде	0,43	15,36	0,4

За исключением случая самодиффузии воды, данные для $\lambda(e^{\Delta S^\ddagger/R})^{1/2}$, приведенные в последнем столбце, показывают, что величина $\Delta S^\ddagger$ не может заметно отличаться от нуля. Иными словами, множитель $e^{\Delta S^\ddagger/R}$ приближенно равен единице и приведенные значения приближенно равны λ, т. е. расстоянию между двумя последовательными положениями равновесия при диффузии. Высокое значение величины $\lambda\,(e^{\Delta S^\ddagger/R})^{1/2}$ для воды, намного превышающее ожидаемое значение λ (ср. стр. 498), означает, что образование активированного состояния при диффузии молекулы воды сопровождается значительным увеличением энтропии. Этот результат можно было ожидать, и он находится в согласии с выводами, сделанными выше из данных о вязкости воды (стр. 483).

Абсолютные величины скоростей диффузии [35]. Абсолютные величины коэфициентов диффузии можно найти, если вычислить суммы состояний, входящие в уравнение (111). Если принять, что степени свободы, отвечающие диффузионному движению, являются поступательными, как и в случае вязкости, то отношение сумм состояний $F_\ddagger/F$ можно вычислить по уравнению (31). Подставляя $E_{дифф.}/RT$

вместо ε_0/kT и $\Delta E_{\text{исп.}}/n$ вместо $E_{\text{дифф.}}$, из уравнения (111) получим

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} \cdot \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2} v_f^{1/3}} e^{-\Delta E_{\text{исп.}}/nRT} = \qquad (114)$$

$$= \frac{\lambda^2}{v_f^{1/3}} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-\Delta E_{\text{исп.}}/nRT}. \qquad (115)$$

Расстояние λ можно приближенно принять равным $(V/N)^{1/3}$, где V — молярный объем. Свободный объем может быть найден при помощи одного из методов, описанных на стр. 460. Если $\Delta E_{\text{исп.}}$ известно и n принято равным 3, то, таким образом, оказывается возможным определить коэфициент диффузии.

Однако следует помнить, что в процессе диффузии вообще участвуют молекулы двух типов: растворенного вещества и растворителя; поэтому представляется целесообразным принять средние значения λ, $v_f^{1/3}$ и $E_{\text{исп.}}$. Взвешенные средние значения для λ и $v_f^{1/3}$ равны

$$\lambda = N_1\lambda_1 + N_2\lambda_2 \qquad (116)$$

и

$$v_f^{1/3} = N_1 v_{f1}^{1/3} + N_2 v_{f2}^{1/3}, \qquad (117)$$

где молярные доли N_1 и N_2 и величины λ_1, λ_2 и v_{f1}, v_{f2} относятся к чистым компонентам 1 и 2. Среднее значение $\Delta E_{\text{исп.}}$ находится по уравнению

$$\Delta E_{\text{исп.}}^{1/3} = N_1 \Delta E_1^{1/3} + N_2 \Delta E_2^{1/3}. \qquad (118)$$

Масса m, входящая в уравнение (115), должна быть приравнена приведенной массе двух молекул веществ, составляющих смесь и рассматриваемых как одно целое *.

Результаты, представленные в табл. 71, были получены описанным выше способом для диффузии тетрабромэтана в тетрахлорэтане.

Таблица 71

Вычисление коэфициентов диффузии тетрабромэтана в тетрахлорэтане

Темп., °K	$\lambda^2 \cdot 10^{15}$	$v_f^{1/3} \cdot 10^9$	E, ккал	$D \cdot 10^5$ см²·сек.$^{-1}$ вычислено	наблюдено
273,4	3,12	6,45	9,85	0,64	0,35
288,0	3,15	6,92	9,72	0,92	0,50
308,6	3,19	7,59	9,52	1,42	0,74
324,1	3,23	8,13	9,38	1,89	0,95

Значения, приведенные в двух последних столбцах таблицы, показывают, что хотя вычисленные коэфициенты диффузии имеют правильный

* Это означает, что единица течения состоит из одной молекулы растворителя и одной молекулы растворенного вещества, что, повидимому, неправильно (ср. стр. 509), однако ошибка невелика.

порядок величины, они все же примерно в два раза больше наблюдаемых. Расхождения такого рода часто наблюдаются для органических жидкостей. Они могут быть вызваны приближенностью вычислений отношения сумм состояний, а также предположением, что вращательные и колебательные составляющие остаются без изменения при переходе из нормального в активированное состояние. Вероятно, для жидкости, не имеющей определенной структуры, в начальном состоянии имеется больше вращательных степеней свободы, чем в активированном состоянии. Таким образом, отношение вращательных составляющих сумм состояний в множителе $F_\ddagger/F$, входящем в уравнение (111), не равно единице, а будет несколько меньше; отсюда следует, что учет вращения должен привести к некоторому уменьшению вычисленного коэфициента диффузии. Ниже будет показано, что если растворитель имеет определенную структуру, как, например, в случае воды, то учет вращательных составляющих сумм состояний будет оказывать влияние в обратном направлении, и вычисленные по уравнению (115) коэфициенты диффузии окажутся ниже опытных значений.

Когда раствор разбавлен, величины λ, v_f и $\Delta E_{\text{исп.}}$ можно принять равными их значениям для чистого растворителя. Это было сделано при вычислении коэфициентов диффузии различных веществ, растворенных в бензоле. Некоторые результаты приведены в табл. 72, причем n принималось равным 3.

Таблица 72

Вычисленные коэфициенты диффузии в бензоле при 280,5° K

Растворенное вещество	$D \cdot 10^5 \cdot$ см²·сек.$^{-1}$ вычислено	наблюдено
Четыреххлористый углерод	3,40	1,51
Иодоформ	3,04	1,12
Иодистый метил	3,46	2,06
Иодистый амил	3,28	1,41
Хлористый этилен	3,71	1,77
Бромбензол	3,39	1,45
1:2:4-трихлорбензол	3,33	1,34
Нафталин	3,52	1,19

В табл. 73 приведены коэфициенты диффузии бромбензола, бромоформа и иода в различных растворителях. Значения n, отмеченные звездочкой, были найдены из вязкого течения данного растворителя. В других случаях для n были приняты значения по аналогии с химически подобными веществами, для которых значения n известны. Из этой таблицы можно видеть, что хотя, как и в предыдущих случаях, расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями

коэфициента диффузии невелико, первые всегда несколько больше последних.

Таблица 73

Вычисленные коэфициенты диффузии

Растворитель	n	$D \cdot 10^5$ $см^2 \cdot сек.^{-1}$	
		вычислено	наблюдено
Диффузия бромбензола (280,5°K)			
Эфир	4*	16,5	3,50
Гексан	4*	13,3	2,49
Циклогексан	3*	3,34	1,16
Толуол	4*	7,4	1,59
м-Ксилол	4	4,9	1,52
Диффузия бромоформа (293°K)			
Ацетон	4*	12,0	2,69
Эфир	4*	17,3	3,39
Бензол	3*	3,7	1,69
Метиловый спирт	3	2,64	1,93
Амиловый спирт	3	0,94	0,52
Диффузия иода (293° K)			
Хлороформ	4*	10,1	2,12
Этилацетат	4*	9,8	2,15
Сероуглерод	4*	12,4	3,12
Гептан	4*	11,4	2,77
Бензол	3*	3,79	1,93
Бромбензол	3	1,71	1,20

Диффузия в водных растворах [35]. Данные о диффузии в воде наиболее полны для маннита, и их можно сравнить с результатами, полученными на основании уравнения (115). При вычислении n принималось равным 2,4, а для $\Delta E_{исп.}$ было взято среднее значение 9700 *кал.* Так как два описанных выше метода определения свободных объемов в случае воды приводят к различным результатам, то при составлении табл. 74 для вычисления v_f были применены оба метода.

Таблица 74

Диффузия маннита в воде

Темп., °K	$D \cdot 10^5$ $см^2 \cdot сек.^{-1}$		
	вычислено		наблюдено
	v_f по уравнению (12)	v_f по уравнению (9)	
273,0	0,096	0,26	0,26
296,2	0,18	0,43	0,61
316,4	0,29	0,63	0,97
335,0	0,42	0,89	1,35
343,2	0,50	1,05	1,56

Из этой таблицы можно видеть, что более правильные значения для коэфициентов диффузии маннита в воде получаются, если свободный объем вычислять по уравнению (9). Однако и при этом вычисленные значения меньше найденных экспериментально. Поскольку вода имеет определенную структуру и поскольку при образовании активированного состояния водородные связи в значительной степени разрушаются, как это следует из данных о вязкости (стр. 483), то можно думать, что в активированном состоянии должно быть больше степеней свободы, чем в начальном. Как указывалось выше, учет вращательной составляющей суммы состояний при этих условиях приводит к большим значениям коэфициентов диффузии, чем это дает уравнение (115), которое применялось при составлении табл. 74.

Некоторые данные для диффузии в воде приведены в табл. 74. Свободные объемы во всех случаях вычислялись по уравнению (9), которое в случае маннита дает лучшие результаты (табл. 74). Наблюденные коэфициенты диффузии относятся к наиболее разбавленным из исследованных растворов. Вычисления были также сделаны для скоростей диффузии в воде газов: ацетилена, углекислоты, азота и водорода. В каждом случае вычисленные значения приблизительно в четыре раза больше найденных экспериментально.

Таблица 75

Коэфициенты диффузии в воде

Растворенное вещество	Темп., °K	$D \cdot 10^5$ $см^2 \cdot сек.^{-1}$	
		вычислено	наблюдено
Метиловый спирт	291	0,39	1,37
Амиловый спирт	291	0,34	0,88
Фенол	291	0,34	0,80
Глицерин	293	0,36	0,83
Пирогаллол	291	0,33	0,61
Мочевина	293	0,38	1,18
Кофеин	293	0,34	0,57
Уретан	291	0,38	0,87
Глюкоза	291	0,32	0,57
Сахароза	293	0,34	0,57
Различные красители	291	~ 0,3	0,17—0,58
Различные протеины	280—290	~ 0,3	0,04—0,13

Диффузия в концентрированных (неидеальных) растворах [35]. Как было сказано на стр. 495, полученные до сих пор уравнения для диффузии не учитывали отклонений от идеального поведения растворов. Эта приближенная трактовка, вероятно, была допустима во всех рассмотренных до сих пор случаях. То обстоятельство, что активность, а не концентрация является движущей силой процесса диффузии, отчетливо выявляется при рассмотрении системы, состоящей из двух слоев — жидких или твердых, находящихся в равновесии. Несмотря на

заметную разницу концентрации, которая, вообще говоря, имеет место в этом случае, диффузия через границу раздела не происходит. Поэтому ясно, что причиной диффузии является разность свободных энергий различных частей системы.

К системам, которые настолько отклоняются от идеального поведения, что стандартные свободные энергии в начальном и активированном состояниях различны, должна быть применена несколько измененная трактовка.

Один из возможных методов заключается в вычислении изменения свободной энергии процесса, обязанного отступлению от идеального поведения системы. Так как энергетический барьер симметричен, половина этой величины должна быть приписана свободной энергии активации процесса в каждом направлении. Изменение свободной энергии при переходе от начального состояния в активированное при диффузии показано на рис. 128. Величина ΔF представляет собой изменение свободной энергии, обусловленное отступлением от идеальности системы. Если через γ_1 обозначить коэфициент активности первого вещества, то $\frac{d \ln \gamma_1}{dx}$ будет представлять собой градиент $\ln \gamma_1$ в направлении диффузии. Тогда изменение $\ln \gamma_1$ при переходе из начального состояния в конечное при элементарном акте диффузии равно $\lambda \frac{d \ln \gamma_1}{dx}$. Отсюда следует, что соответствующее изменение свободной энергии равно

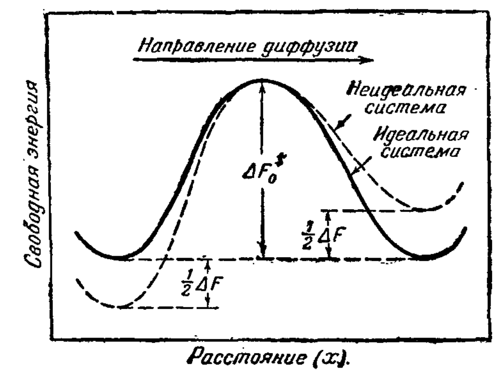


Рис. 128. Барьер свободной энергии для диффузии в идеальной и неидеальной системе.

$$\Delta F = \lambda RT \frac{d \ln \gamma_1}{dx} = \qquad (119)$$

$$= \lambda RT \frac{d \ln \gamma_1}{dN_1} \cdot \frac{dN_1}{dx} = \qquad (120)$$

$$= \lambda \frac{dN_1}{dx} G_1, \qquad (121)$$

где N_1 — молярная доля, а G_1 определяется тождеством

$$G_1 \equiv RT \frac{d \ln \gamma_1}{dN_1}. \qquad (122)$$

Если через $\Delta F_0^\ddagger$ обозначить свободную энергию активации диффузии как в прямом, так и в обратном направлении для идеальной системы, то для случая неидеального раствора можно написать

$$\Delta F_f^\ddagger = \Delta F_0^\ddagger + \frac{1}{2}\Delta F = \qquad (123)$$

$$= \Delta F_0^\ddagger + \frac{1}{2}\lambda \frac{dN_1}{dx} G_1, \qquad (124)$$

где $\Delta F_f^\ddagger$ — свободная энергия активации диффузии в прямом направлении. Подобным же образом определяется и свободная энергия активации диффузии в обратном направлении:

$$\Delta F_b^\ddagger = \Delta F_0^\ddagger - \frac{1}{2}\lambda \frac{dN_1}{dx} G_1. \qquad (125)$$

Результирующая скорость v диффузии первого компонента слева направо в этом случае определится при помощи измененного уравнения (102):

$$v = Nc_1\lambda k_f - N\left(c_1 + \lambda \frac{dc_1}{dx}\right)\lambda k_b \text{ молекул}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек.}^{-1}, \qquad (126)$$

где k_f и k_b — удельные скорости диффузии в прямом и в обратном направлениях. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, эти две величины могут быть выражены через $\Delta F_f^\ddagger$ и $\Delta F_b^\ddagger$ следующим образом:

$$k_f = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_f^\ddagger/RT} \qquad (127)$$

и

$$k_b = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_b^\ddagger/RT}. \qquad (128)$$

Подставляя сюда значения $\Delta F_f^\ddagger$ из уравнения (124), получаем

$$k_f = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^\ddagger/RT} e^{-\frac{1}{2}\lambda \frac{dN_1}{dx} \cdot \frac{G_1}{RT}} = \qquad (129)$$

$$= \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^\ddagger/RT} e^{-\alpha}, \qquad (129a)$$

где величина α, равная $\frac{1}{2}\lambda \frac{dN_1}{dx} \cdot \frac{G_1}{RT}$, введена для упрощения выражения. Константа скорости как для прямого, так и для обратного направления диффузии для идеальной системы, обозначенная выше буквой k, выражается следующим образом:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_0^\ddagger/RT}. \qquad (130)$$

Следовательно, уравнение (129а) может быть написано так:

$$k_f = ke^{-\alpha}, \tag{131}$$

и аналогичным выражением определяется k_b:

$$k_b = ke^{\alpha}. \tag{132}$$

Если эти значения k_f и k_b подставить в уравнение (126), то получается:

$$v = Nc_1\lambda k(e^{-\alpha} - e^{\alpha}) - N\lambda^2 k \frac{dc_1}{dx} e^{\alpha} \text{ молекул}\cdot см^{-2}\cdot сек^{-1}. \tag{133}$$

Так как $2RT \gg \lambda \frac{dN_1}{dx} G_1$, то величина α должна быть намного меньше единицы, и экспоненциальные функции можно разложить в ряд. Если при этом ограничиться первыми членами, то

$$v = -Nc_1\lambda k(2\alpha) - N\lambda^2 k \frac{dc_1}{dx}(1+\alpha). \tag{134}$$

Пренебрегая величиной α по сравнению с единицей во втором члене в правой части, найдем

$$v = -Nc_1\lambda k(2\alpha) - N\lambda^2 k \frac{dc_1}{dx}. \tag{135}$$

Подставляя значение α, уравнение (135) можно переписать следующим образом:

$$v = -Nc_1\lambda^2 k \frac{dN_1}{dx}\cdot\frac{G_1}{RT} - N\lambda^2 k \frac{dc_1}{dx}. \tag{136}$$

Введя в первый член правой части этого уравнения $N_1\left(\frac{dc_1}{dx}\right)$ вместо $c_1\left(\frac{dN_1}{dx}\right)$, получим *

$$v = -N\lambda^2 k \frac{dc_1}{dx}\left(\frac{N_1 G_1}{RT} + 1\right). \tag{137}$$

Как было показано на стр. 496, скорость диффузии может быть также представлена выражением

$$v = -D_1 N \frac{dc_1}{dx}. \tag{138}$$

Следовательно,

$$D_1 = \lambda^2 k\left(\frac{N_1 G_1}{RT} + 1\right). \tag{139}$$

Согласно уравнению (105), $\lambda^2 k$ равно коэфициенту диффузии в идеальной системе. Если эту величину обозначить через D_1^0 и ввести значение G_1 из уравнения (122), то уравнение (139) принимает

* Строго говоря, при переходе от концентрации к молярным долям, должен быть введен небольшой поправочный фактор. Однако можно считать, что эта поправка входит в величину λ^2.

следующий вид:

$$D_1 = D_1^0\left(1 + N_1 \frac{d\ln\gamma_1}{dN_1}\right) = \tag{140}$$

$$= D_1^0\left(1 + \frac{d\ln\gamma_1}{d\ln N_1}\right) = \tag{141}$$

$$= D_1^0 \frac{d\ln a_1}{d\ln N_1}, \tag{142}$$

где активность $a_1 = N_1\gamma_1$. Уравнения (140) — (142) по форме тождественны уравнениям, выведенным Онзагером и Фуоссом для разбавленных растворов электролитов [36].

Предыдущие рассуждения были основаны на предположении, что в процессе, определяющем скорость диффузии, принимают участие молекулы только одного вещества. Если же в этом процессе участвуют молекулы каждого компонента, то выражение для ΔF в уравнении (119) должно быть дополнено членом, имеющим отрицательный знак и учитывающим изменение с расстоянием коэфициента активности второго компонента. Однако в виду того, что уравнение (142) приводит к результатам, согласующимся с экспериментальными данными, как это будет показано ниже, представляется вероятным, что молекулы только одного из компонентов участвуют в каждом элементарном переходе через активированное состояние при диффузии. Это не следует понимать так, что все скачки совершаются только молекулами одного вещества. В действительности, оба типа молекул могут принимать участие в общем процессе, хотя в каждом элементарном акте, определяющем скорость диффузии, принимают участие только молекулы одного или другого вещества, но не обоих сразу.

Другой, более простой вывод уравнения (142) [12], в принципе не отличающийся от приведенного выше, основан на применении общего уравнения (4) гл. VIII для неидеальных систем. Удельную скорость диффузии можно написать в следующем виде:

$$k = \frac{kT}{h} K^{\ddagger} \frac{\gamma}{\gamma_{\ddagger}} = k_0 \frac{\gamma}{\gamma_{\ddagger}}, \tag{143}$$

где k_0 — удельная скорость в идеальной системе, γ — коэфициент активности диффундирующей молекулы в начальном состоянии, а $\gamma_{\ddagger}$ — в активированном состоянии. Если γ_1 представляет собой коэфициент активности компонента 1 в начальном состоянии, то в конечном состоянии, после перехода на расстояние λ, коэфициент активности будет равен $\gamma_1 + \lambda\frac{d\gamma_1}{dx}$. Кроме того, если принять, как это предполагалось выше, что энергетический барьер симметричен*, то коэфициент активности в активированном состоянии должен быть равен $\gamma_1 + \frac{1}{2}\lambda\frac{d\gamma_1}{dx}$.

* Конечный результат, как и в предыдущем выводе, не зависит от формы барьера; барьер принят симметричным лишь для упрощения выводов.

Отсюда следует, что скорость в прямом направлении v_f определяется уравнением

$$v_f = Nc_1\lambda k_0 \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \frac{\lambda}{2}\cdot\frac{d\gamma_1}{dx}}, \qquad (144)$$

а скорость в обратном направлении v_b равна

$$v_b = N\left(c_1 + \lambda\frac{dc_1}{dx}\right)\lambda k_0 \frac{\gamma_1 + \lambda\frac{d\gamma_1}{dx}}{\gamma_1 + \frac{\lambda}{2}\cdot\frac{d\gamma_1}{dx}}. \qquad (145)$$

Так как λ мало, то дроби, в которые входит γ, можно упростить следующим образом:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \frac{\lambda}{2}\cdot\frac{d\gamma_1}{dx}} \approx 1 - \frac{\lambda}{2}\cdot\frac{d\ln\gamma_1}{dx} \qquad (146)$$

и

$$\frac{\gamma_1 + \lambda\frac{d\gamma_1}{dx}}{\gamma_1 + \frac{\lambda}{2}\cdot\frac{d\gamma_1}{dx}} \approx 1 + \frac{\lambda}{2}\cdot\frac{d\ln\gamma_1}{dx}. \qquad (147)$$

Результирующая скорость диффузии v, равная алгебраической сумме скоростей в прямом и в обратном направлении, определяется выражением

$$v = Nc_1\lambda k_0\left(1 - \frac{\lambda}{2}\frac{d\ln\gamma_1}{dx}\right) -$$

$$- N\left(c_1 + \lambda\frac{dc_1}{dx}\right)\lambda k_0\left(1 + \frac{\lambda}{2}\cdot\frac{d\ln\gamma_1}{dx}\right). \qquad (148)$$

Если пренебречь малым членом с λ^3, то это уравнение приводится к виду:

$$v = -Nc_1\lambda^2 k_0\frac{d\ln\gamma_1}{dx} - N\lambda^2 k_0\frac{dc_1}{dx} = \qquad (149)$$

$$= -N\lambda^2 k_0\frac{dc_1}{dx}\left(c_1\frac{d\ln\gamma_1}{dc_1} + 1\right). \qquad (150)$$

Если, как и выше, выразить концентрацию в молярных долях, то получится следующее уравнение

$$v = -N\lambda^2 k_0\frac{dc_1}{dx}\left(N_1\frac{d\ln\gamma_1}{dN_1} + 1\right), \qquad (151)$$

которое тождественно уравнению (137) и приводит к тому же конечному результату.

Проверка диффузионных уравнений для неидеальных систем[12]. Для проверки уравнения (142) умножим обе его части на коэфициент вязкости системы η

$$D_1\eta = D_1^0\,\eta\left(\frac{d\ln a_1}{d\ln N_1}\right) \qquad (152)$$

и заменим произведение $D_1^0\eta$ равной ему величиной согласно уравнению (106) для идеальных систем. Таким образом, получим

$$D_1\eta = \frac{\lambda_1 kT}{\lambda_2\lambda_3}\cdot\frac{d\ln a_1}{d\ln N_1}. \qquad (153)$$

Активность компонента 1 пропорциональна его парциальному давлению p_1 в смеси; поэтому уравнение (153) можно переписать в виде:

$$D_1\eta\Big/\frac{d\ln p_1}{d\ln N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2\lambda_3}kT, \qquad (154)$$

где величины λ_1, λ_2 и λ_3 являются средними для компонентов смеси. Если построить график зависимости $D_1\eta$ от молярной доли без поправки и с поправкой на активность, то во втором случае экспериментальные точки ложатся на прямую. Это было найдено для большого числа веществ, для которых имеются данные по упругостям паров*. Одним из наиболее замечательных примеров является система эфир—хлороформ, результаты для которой показаны на рис. 129.

Другие методы проверки уравнения (154) основаны на следующем: в предположении линейной зависимости либо вычисляется $D_1\eta$ из данных по упругостям пара, либо определяется упругость пара компонента 1 по значениям $D_1\eta$ в данном интервале концентраций.

Диффузия в твердых телах [37]. Хотя диффузия в твердых телах в основном и подобна диффузии в жидкости, все же в первом случае имеются известные усложнения. Они обязаны наличию в твердых телах трещин, образующихся в результате механических напряжений, и границ раздела между зернами, через которые иногда происходит диффузия. Таким образом диффузия в твердом теле может совершаться либо как „объемная диффузия", т. е. гомогенно через кристаллическую решетку, либо как „диффузия вдоль границ зерен", или „поверхностная диффузия". Последняя может протекать либо вдоль трещин, имеющихся на поверхности раздела между зерном и окружающим веществом, либо вдоль поверхности зерна кристалла. Необходимо различать эти два типа диффузии, так как они протекают с весьма различными скоростями. На основе данных для скоростей и энергии активации в некоторых случаях можно определить, к какому типу относится данный процесс диффузии.

* Описание экспериментальной проверки уравнения (154) в настоящем переводе несколько изменено в согласии с оригинальной статьей Powell, Roseavere, Eyring, Ind. Eng. Chem. **33**, 430 (1941). *(Прим. ред.)*

Теорию абсолютных скоростей реакции можно применить для анализа процесса диффузии в твердых телах таким же образом, как это было сделано для диффузии в жидкостях (стр. 495), и при этом так же, как и выше, можно получить уравнение $D=\lambda^2 k$. Константа скорости k выражается формулой, аналогичной (105) (ср. уравнение 111):

$$D=\lambda^2\frac{kT}{h}\cdot\frac{F_\ddagger}{F}e^{-\varepsilon_0/kT}. \qquad (155)$$

Если, как и выше, принять, что одна из степеней свободы превращается в поступательную степень свободы движения через барьер, то уравнение (155) можно переписать в виде, аналогичном уравнению (115), которое равносильно выражению

$$D=aT^{1/2}e^{-E/RT}. \qquad (156)$$

Это уравнение совпадает с уравнением, предложенным Ричардсоном для диффузии водорода через платину [38]. С другой стороны, если степень свободы, соответствующую диффузионному движению в твердой фазе, рассматривать как колебательную, то число колебательных степеней свободы в начальном состоянии окажется на единицу больше, чем в активированном состоянии. Таким образом, уравнение (155) можно переписать следующим образом:

$$D=\lambda^2\frac{kT}{h}(1-e^{-h\nu/kT})e^{-\varepsilon_0/kT}. \qquad (157)$$

Рис. 129. Зависимость $D\eta$ от концентрации в системе хлороформ — эфир (*Розевир, Пауэл* и *Эйринг*).

Если частота колебания ν атомов в твердом теле мала и $h\nu \ll kT$, то, разлагая выражение в скобках в ряд и ограничиваясь первым членом, получим

$$D=\lambda^2\nu e^{-E/RT}. \qquad (158)$$

Это выражение по форме тождественно уравнениям Лэнгмюра и Дэшмана [39] и Ван-Лимпта [40].

Диффузия металлов через металлы [37]. Для изучения диффузии одного металла в другой можно применить уравнение (157). При этом значение λ принимается равным $(V/N)^{1/3}$, где V — объем грамм-атома, а N — число Авогадро; ν полагается равным средней частоте колебаний атомов в решетке, составляющей три четверти дебаевской предельной частоты. Таким образом

$$D=\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}\cdot\frac{kT}{h}(1-e^{-3\theta/4T})e^{-\varepsilon_0/kT}= \qquad (159)$$

$$=Ae^{-E/RT}, \qquad (160)$$

где θ — характеристическая температура по Дебаю. При помощи соответствующих значений V и θ величина A в уравнении (160) была вычислена для ряда металлов и оказалась лежащей в пределах от 0,0013 до 0,0042. Однако экспериментальные данные для диффузии приводят к значениям A, лежащим в пределах между 10^{-5} и 10. Отсюда следует, что при выводе уравнения (159), повидимому, было допущено слишком сильное упрощение, заключающееся в отсутствии учета влияния тех атомов, которые непосредственно не участвуют в движении друг относительно друга.

Можно предложить также две другие модели процесса диффузии, а именно: 1) диффузия отдельных атомов в свободные места кристаллической решетки и 2) вращение двух атомов друг относительно друга, при котором добавочный свободный объем в активированном состоянии создается за счет сжатия соседних атомов.

Первый из этих процессов потребовал бы энергии активации, по порядку величины близкой к энергии сублимации*, так как именно это количество энергии необходимо для образования дырки атомного размера. Однако наблюдаемые на опыте энергии активации составляют примерно от половины до одной трети величины, ожидаемой для такого механизма диффузии.

При диффузии второго типа кристаллическая решетка должна быть несколько деформирована, для того чтобы могло происходить вращение пары атомов. Свободная энергия ΔF, необходимая для образования дырки достаточного размера, выражается через сжимаемость следующим образом:

$$\Delta F=\int_0^V\frac{1}{\beta}dV; \qquad (161)$$

при этом β принимается равной половине среднего арифметического коэфициентов сжимаемости двух двигающихся друг относительно друга молекул плюс половина коэфициента сжимаемости окружающих молекул; V — среднеарифметический объем двух атомов, двигающихся друг относительно друга. Однако очевидно, что уравнение (161) должно привести к величине бóльшей, чем свободная энергия активации процесса, так как для того, чтобы могло происходить вращение, необходима только часть среднего атомного объема. Если эту часть атомного объема обозначить через $\frac{1}{a}$, то

$$\frac{\Delta F}{\Delta F^\ddagger}=a. \qquad (162)$$

* Это утверждение основывается на предположении, что энергия кристалла в основном задается суммой энергии связи пар атомов.

При этом ΔF определяется из уравнения (161), а значение $\Delta F^{\ddagger}$ может быть получено при помощи соответствующих данных из уравнения

$$D=\lambda^2\frac{kT}{h}\,e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}. \qquad (163)$$

Последнее получается, если в формулу $D=\lambda^2 k$ подставить значение k, найденное согласно теории абсолютных скоростей реакций [см. уравнение (130)]. Полученные таким образом результаты, а также соответствующие энергии активации приведены в табл. 76.

Таблица 76

Диффузия металлов в металлы

Диффундирующий металл	Темп., °К	$E_{\text{акт}}$, *ккал*	$\Delta F^{\ddagger}$, *ккал*	α
Диффузия в медь:				
Цинк	1 000	19,7	36,0	5,8
Палладий	1 000	21,9	39,5	7,1
Золото	1 000	22,5	37,2	8,2
Никель	1 000	29,8	40,0	6,1
Олово	1 000	31,2	33,2	8,4
Диффузия в свинец:				
Серебро	558	15,2	13,0	13,5
Кадмий	558	15,4	16,4	10,2
Висмут	558	18,6	19,0	10,3
Олово	558	24,0	20,0	9,5
Ртуть	460	19,0	15,6	9,7
Диффузия в золото:				
Медь	1 000	27,4	33,8	10,7
Палладий	1 000	37,4	42,5	10,2
Платина	1 000	39,0	43,9	10,7
Самодиффузия:				
Свинец	558	28,0	21,0	9,3
Золото	1 000	51,0	46,4	10,0
Медь	1 000	57,2	43,5	5,4

Из этой таблицы видно, что, вообще говоря, значения α лежат между 5 и 10, причем среднее значение, найденное для большого числа случаев, равно 7,6. Это означает, что для обеспечения обмена местами двух атомов при диффузии в среднем достаточно образования дырки, объем которой приблизительно в восемь раз меньше среднего объема атомов. Из таблицы также видно, что коэфициент α для самодиффузии данного металла в общем должен быть меньше, чем для диффузии в другой металл. Это можно объяснить, приняв, что чем совершеннее решетка, т. е. чем чище металл, тем больше свободная энергия, необходимая для перехода в сравнительно более беспорядочное активированное состояние. В соответствии с этим было найдено, что в случае диффузии в сплавы с увеличением концентрации в сплаве α возрастает, т. е. $\Delta F^{\ddagger}$ уменьшается.

Энергии активации, приведенные в табл. 76, в среднем составляют от половины до одной трети энергий сублимации диффундирующих металлов. Этот результат можно сопоставить с отношением энергии испарения жидкого металла к энергии активации вязкости, которое лежит в пределах между 9 и 20 (стр. 475). Очевидно, образование дырок в твердом теле является более трудным, вследствие более прочной связи атомов, чем в жидкости.

Поверхностная диффузия [41]. Были произведены измерения диффузии тория на вольфраме как вдоль границ зерен, так и вдоль поверхности. Полученные результаты представляют определенный интерес; они приведены в табл. 77. Значения $\Delta F^{\ddagger}$ вычислялись при помощи уравнения (163), $\Delta H^{\ddagger}$ — обычным способом из температурного коэфициента (ср. стр. 499) и $\Delta S^{\ddagger}$ — из термодинамического соотношения между этими величинами. Можно ожидать, что при поверхностной диффузии образование активированного состояния должно сопровождаться разрушением примерно в два раза меньшего числа связей, чем в случае диффузии в твердых растворах. И действительно, величина $\Delta H^{\ddagger}$ в первом случае (62,4 *ккал*) приблизительно в два раза меньше, чем во втором (116,0 *ккал*). Так как энтропии в обоих случаях малы, то приближенно можно принять, что свободные энергии активации относятся друг к другу как теплоты активации.

Таблица 77

Объемная и поверхностная диффузия тория

Тип диффузии	$\Delta F^{\ddagger}$, *ккал*	$\Delta H^{\ddagger}$, *ккал*	$\Delta S^{\ddagger}$, *кал*/градус
Объемная диффузия в вольфраме (твердый раствор)	105,7	116,0	5,18
Диффузия вдоль границ зерен вольфрама	76,9	86,0	4,58
Диффузия вдоль поверхности вольфрама	55,1	62,4	3,68

Влияние давления на диффузию в твердых телах. В настоящее время очень мало известно о влиянии давления на диффузию в твердых телах. Однако на основании такого рода данных могут быть получены интересные результаты, касающиеся механизма диффузии.

Для объяснения влияния давления на диффузию в твердых телах можно предложить две модели, аналогичные обсуждавшимся выше. Во-первых, можно предположить, что при образовании дырки в данной точке не происходит изменения плотности в остальных частях системы, т. е. что смещение, обусловленное расширением, передается через все тело. В этом случае поведение системы аналогично вязкому течению жидкости по предложенному выше механизму, и, следовательно, увели-

чение давления должно заметно уменьшать скорость диффузии. Во-вторых, можно предположить, что необходимая для течения полость образуется за счет сжатия соседних молекул. Так как возникающее при этом напряжение, вследствие кристаллической структуры тела, исчезает по мере удаления от дырки, то должно наблюдаться лишь сравнительно небольшое расширение системы в целом. В этом случае влияние давления должно проявляться главным образом в результате некоторого изменения структуры твердого тела под влиянием давления. При этом коэфициент диффузии может как уменьшаться, так и увеличиваться, но во всяком случае можно ожидать лишь сравнительно небольших его изменений. Ограниченные экспериментальные данные указывают на то, что влияние давления на диффузию в твердом теле очень мало, и, следовательно, вторая из рассмотренных моделей является более вероятной.

Влияние концентрации на диффузию в твердых телах. Скорость диффузии в твердых телах, так же как и в жидкостях, должна определяться градиентом активности, а не градиентом концентрации. Это следует из того факта, что два твердых раствора различного состава могут находиться в равновесии друг с другом, при котором не будет происходить диффузия растворенного вещества из одного раствора в другой. Влияние неидеальности на диффузию в жидкостях было рассмотрено выше (стр. 505). Те же самые соображения применимы и к диффузии в твердом теле. Если предположить, что фактически двигаются молекулы только одного компонента, то в этом случае применимо уравнение (142), и мы имеем:

$$D_1 = D_1^0 \frac{d \ln a_1}{d \ln N_1} = \lambda^2 k \frac{d \ln a_1}{d \ln N_1}. \quad (164)$$

Экспериментальных данных, необходимых для подтверждения этого соотношения, в настоящее время недостаточно. Однако можно произвести его грубую проверку, если построить график зависимости $\lg a_1$ от $\lg N_1$ и сравнить его с графиком зависимости D от молярной доли N_1, причем активность a_1 определяется из отношения упругости пара данного компонента в системе к упругости пара данного компонента, взятого в виде чистого твердого тела $\frac{p_1}{p_1^0}$. Тот факт, что кривые, полученные для упругостей паров медноцинковых сплавов, имеют в общем тот же характер, что и для диффузии цинка в эти сплавы, можно рассматривать как подтверждение уравнения (164).

Диффузия газов в металлы [87]. Скорость диффузии газов, в частности водорода, была изучена для многих систем. Полученные значения колеблются в довольно широких пределах, в зависимости от природы металла. Это, повидимому, указывает на то, что данный процесс представляет собой объемную диффузию через решетку, так как диффузия вдоль трещин и вдоль внутренних поверхностей, вероятно, должна

была бы быть гораздо менее специфичной. То обстоятельство, что скорость диффузии не зависит от размеров зерен, также говорит в пользу сделанного выше вывода.

При высоких давлениях скорость диффузии водорода и других газов в металлах пропорциональна квадратному корню из давления. Этот результат указывает на то, что активированный комплекс, а также, вероятно, и растворенный газ, находится скорее в виде атомов, чем в виде молекул (ср. стр. 373). Если бы активированное состояние для диффузии представляло собой молекулу или два соединенных вместе атома, то скорость была бы прямо пропорциональна давлению газа, а не квадратному корню из него. Пропорциональность скорости диффузии квадратному корню из давления трудно согласовать с какой-либо механической картиной диффузии молекул, и поэтому можно считать установленным, что в процессе диффузии газов через металлы участвуют атомы.

Отклонения от пропорциональности скорости диффузии квадратному корню из давления можно ожидать в двух случаях. Первой стадией диффузии газа внутри твердого тела является, повидимому, адсорбция на поверхности. При очень низких давлениях скорость адсорбции на поверхности, от которой начинается диффузия, может быть меньше, чем скорость диффузии внутри твердого тела, и, таким образом, определять общую скорость будет процесс адсорбции. В гл. VII было показано, что скорость адсорбции в общем пропорциональна давлению газа, и, как было установлено экспериментально, это остается справедливым для результирующей скорости диффузии при низких давлениях. При повышении давления пропорционально ему возрастает и скорость адсорбции, однако скорость диффузии, зависящая от квадратного корня из давления, будет увеличиваться медленнее. Совершенно ясно, что при некотором давлении газа диффузионная стадия начнет определять скорость всего процесса, и таким образом в целом скорость диффузии станет пропорциональной квадратному корню из давления.

Отклонения от указанной закономерности можно ожидать также и в том случае, если поверхность полностью покрыта адсорбированным газом. В этих условиях концентрация активированного состояния для диффузии, а следовательно, и скорость диффузии, не должны зависеть от давления газа. Такой же результат должен получиться, если газ образует с металлом поверхностное соединение. Если внешнее давление больше упругости диссоциации соединения (которая остается постоянной при данной температуре), то скорость диффузии должна зависеть от упругости диссоциации, а не от внешнего давления. Случай такого типа представляет собой диффузия кислорода через никель при 900°C при давлениях кислорода, превышающих 0,25 *мм* ртутного столба.

Диффузия газов сквозь мембраны [42]. Диффузия газов сквозь мембраны, например из каучука, резины или пластических масс, описывается уравнением типа $D = Ae^{-E/RT}$ и, следовательно, протекает

через стадию перехода газовых молекул из нормального в активированное состояние. При этом возможно применить уравнения (111) и (112), причем величину $\lambda(e^{\Delta S^{\ddagger}/R})^{1/2}$ можно вычислить по методу, описанному на стр. 501. Полученные таким образом результаты приведены в табл. 78. Высокие значения $\lambda(e^{\Delta S^{\ddagger}/R})^{1/2}$ во всех этих случаях свидетельствуют о заметной энтропии активации, и поэтому можно думать, что диффузия через мембраны из пластических полимеров сопровождается разрывом связей в последних. Этот вывод подтверждается относительно высокими значениями энергий активации.

Таблица 78

Энтропийные факторы для диффузии газов через высокополимерные вещества

Газ	Материал мембраны	A, $см^2 \cdot сек^{-1}$	E, *ккал*	$\lambda(e^{\Delta S^{\ddagger}/R})^{1/2}$ Å
H_2	Кополимер бутадиена с акрилнитрилом	56	8,70	182
N_2	Кополимер бутадиена с акрилнитрилом	28	11,50	130
N_2	Кополимер бутадиена с метил-метакрилатом	37	11,50	150
H_2	Неопрен	9,4	9,25	74
A	Неопрен	55	11,7	85
N_2	Неопрен	78	11,9	215

Интересно отметить, что для диффузии водорода и гелия через кварц и стекло величина $\lambda(e^{\Delta S^{\ddagger}/R})^{1/2}$ очень мала и составляет приблизительно 0,04 Å. Это означает, что либо λ значительно меньше атомного диаметра, либо активация сопровождается уменьшением энтропии, либо, наконец, и то и другое вместе. Трудно сказать, каким образом может произойти заметное уменьшение энтропии, если в активированном состоянии не происходит образования ковалентных связей между диффундирующим газом и материалом мембраны, что, конечно, для гелия невероятно. Другая возможность состоит в том, что диффузия сквозь мембрану не является стадией, определяющей скорость процесса.

ОРИЕНТАЦИЯ ДИПОЛЕЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Время релаксации диполей. Вообще говоря, диэлектрическая постоянная вещества не зависит от частоты приложенного электрического поля. Однако в известных условиях наблюдается явление „аномальной дисперсии", которое состоит в том, что при определенной частоте или, точнее говоря, в узком интервале частот величина из-

меряемой диэлектрической постоянной быстро уменьшается. Аномальная дисперсия наблюдается только у тех веществ, которые обладают постоянным дипольным моментом. Хотя это явление наблюдалось у ряда жидкостей как в чистом состоянии, так и в растворах, его легче всего обнаружить в стеклах или в других системах, обладающих высокой вязкостью, а также в некоторых твердых телах при температурах, близких к температурам плавления.

Объяснение аномальной дисперсии основывается на представлении о „времени релаксации молекулы" [43], т. е. времени, необходимом для возвращения дипольных молекул к беспорядочному распределению после устранения электрического поля, которое заставило эти молекулы ориентироваться в определенном направлении. Очевидно, если электрическое поле имеет относительно низкую частоту колебания, то диполи будут успевать полностью ориентироваться за каждую половину цикла. Однако по мере возрастания частоты последняя может достичь значения, при котором подобная ориентация не будет происходить и диэлектрическая постоянная среды будет уменьшаться.

Теоретическое исследование этого вопроса, проведенное Дебаем [48] на основе представления о диэлектрической релаксации, приводит к следующему выражению* для молярной поляризации P:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau}\right), \tag{165}$$

где ε — диэлектрическая постоянная среды, M — молекулярный вес, d — плотность, α — поляризуемость, μ — дипольный момент и $i = \sqrt{-1}$. Величина ω обозначает угловую частоту, равную $2\pi\nu$, где ν — частота колебания электрического поля, и, наконец, τ — время релаксации диполя в том смысле, как оно было определено выше. Символы π, N, k и T имеют обычный смысл. При высоких частотах, для которых диэлектрическая постоянная обозначается через ε_∞, уравнение (165) принимает следующий вид:

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\alpha; \tag{166}$$

это обычное уравнение электронной поляризации. Как и следовало ожидать, при этих условиях ориентационная поляризация, обусловленная постоянными диполями, становится равной нулю, и единственной составляющей является индуцированная поляризация. С другой стороны, для низких частот уравнение (165) принимает обычную форму

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right); \tag{167}$$

* Для того чтобы не смешать диэлектрическую постоянную с коэффициентом диффузии, который обозначался буквой D, для обозначения диэлектрической постоянной будет применяться буква ε.

уравнение в этой форме применяется для определения дипольных моментов. Между низкими и высокими частотами лежит область аномальной дисперсии, в которой должно применяться уравнение (165).

Как было показано Дебаем, для таких частот диэлектрическую постоянную ε можно рассматривать как состоящую из двух частей — действительной (ε') и мнимой ($i\varepsilon''$), т. е.

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''; \tag{168}$$

из уравнений (165), (168) следует, что

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + x^2} \tag{169}$$

и

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + x^2}\, x, \tag{170}$$

где

$$x = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\,\omega\tau = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\, 2\pi\nu\tau. \tag{171}$$

Значения ε' и ε'' могут быть получены на основании измерений диэлектрических постоянных. Было найдено, что в области нормальной дисперсии величина ε'', являющаяся мерой „диэлектрических потерь", очень мала. Однако, когда аномальная дисперсия становится заметной, величина ε'' быстро возрастает, достигая максимума, а затем снова падает по мере того, как диэлектрическая постоянная приобретает значение, соответствующее высокой частоте. Из уравнения (170) можно видеть, что ε'' имеет максимальное значение при x, равном единице. При этом из уравнения (171) получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\, 2\pi\nu_m, \tag{172}$$

где ν_m — частота, соответствующая максимуму диэлектрических потерь и находящаяся приблизительно в середине области аномальной дисперсии. Диэлектрическую постоянную при нулевой частоте ε_0 обычно находят при помощи экстраполяции, а значение этой величины при высокой частоте (ε_∞) принимается либо равным диэлектрической постоянной этого вещества в твердом состоянии при низких температурах, когда отсутствует ориентация диполей, либо квадрату коэфициента преломления. Таким образом, при помощи уравнения (172) возможно рассчитать величину τ, соответствующую максимуму диэлектрических потерь, которую и следует рассматривать как время релаксации молекул.

Развивая дальше теорию диэлектрической релаксации, Дебай принимает, что вращение диполя в электрическом поле эквивалентно вращению шара в вязкой среде. Допуская, что силу трения, действующую на такой шар, можно определить по закону Стокса, он приходит к уравнению

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}, \tag{173}$$

где η — вязкость среды, r — радиус шара. Было найдено, что это уравнение более или менее удовлетворительно согласуется с опытными данными для ряда растворов и даже для некоторых чистых жидкостей [44]. Однако, очевидно, нельзя ожидать, чтобы это уравнение было вообще справедливо для чистых веществ ввиду наличия междумолекулярного взаимодействия, а также и по другим причинам. Этот недостаток уравнения (173) становится вполне очевидным, если рассмотреть результаты, полученные для стеклообразного бромистого изобутила. В этом случае время релаксации при температуре 118,6° К было найдено равным $0{,}9 \cdot 10^{-6}$ сек. Если принять для r^3 значение $16 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}, что, вероятно, не будет большой ошибкой, то для вязкости η из уравнения (173) получается значение $0{,}7 \cdot 10^2$ пуаза. Действительное значение вязкости стекла при 118,6° К неизвестно; но так как при переходе от жидкости к стеклу нет резкого изменения свойств, то значение вязкости при этой температуре можно найти посредством экстраполяции. Получающаяся при этом величина составляет 0,9 пуаза, т. е. примерно в 100 раз меньше, чем вязкость, вычисленная из времени релаксации [45]. Поэтому представляется вероятным, что обычная макроскопическая вязкость не является тем фактором, который обусловливает торможение вращения дипольной молекулы.

Применение теории абсолютных скоростей реакций [46]. Для применения теории абсолютных скоростей реакций к процессу диэлектрической релаксации необходимо изменить изложенные выше представления о времени релаксации. Однако при этом полученные общие выводы относительно зависимости диэлектрической постоянной от частоты останутся неизменными.

Точно так же, как в случаях вязкости и диффузии, удобно рассматривать релаксацию как процесс, протекающий с определенной скоростью, при котором дипольные молекулы вращаются, переходя из одного из двух положений равновесия в другое; одно из этих положений соответствует ориентации молекулы в направлении поля, а другое — в обратном. Можно предположить, что либрации молекулы происходят около одного из этих положений до тех пор, пока она не приобретет энергию, достаточную для перехода через энергетический барьер, после чего она попадает во второе положение равновесия. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, число таких поворотов (вращений), происходящих в течение одной секунды, дается выражением

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} = \tag{174}$$

$$= \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}\, e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}, \tag{175}$$

где $\Delta F^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$ и $\Delta S^{\ddagger}$ означают, как обычно, стандартную свободную энергию, теплоту и энтропию активации. Среднее время, необходимое для одного вращения, равно $1/k$, и оно может быть отождествлено с временем

релаксации τ; поэтому

$$\frac{1}{\tau}=\frac{kT}{h}e^{\Delta S^{\ddagger}/R}\,e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}. \qquad (176)$$

Это уравнение можно переписать следующим образом:

$$\frac{1}{\tau}=Ae^{-E/RT}, \qquad (177)$$

и, следовательно, $\ln\frac{1}{\tau}$ должен быть линейной функцией от $\frac{1}{T}$, как это и было действительно найдено опытным путем.

Интересно заметить, что значения энергий активации для дипольного вращения, полученные таким способом, составляют по крайней мере 10 *ккал* и часто значительно больше (см. приведенную ниже табл. 79) и, таким образом, сильно превышают энергии активации вязкости, которые, как правило, составляют около 2,0 *ккал* и редко превышают 8 *ккал*. Таким образом представление о диэлектрической релаксации как о процессе, протекающем с определенной скоростью, приводит к прежнему выводу, а именно, что макроскопическая вязкость недостаточна для объяснения вращения молекулярных диполей в переменном электрическом поле.

Ценные сведения относительно природы процесса вращения молекул могут быть получены путем разделения свободной энергии активации на составляющие ее величины, т. е. на изменение теплосодержания и изменение энтропийного члена. Величина $\Delta F^{\ddagger}$ находится из уравнения (174), $\Delta H^{\ddagger}$ — из зависимости $\lg\frac{1}{\tau}$ от температуры, а $\Delta S^{\ddagger}$ — из соотношения $T\Delta S^{\ddagger}=\Delta H^{\ddagger}-\Delta F^{\ddagger}$. В табл. 79[47] приведены результаты такого расчета для пермитоля — стеклообразного вещества, состоящего из изомеров тетрахлордифенила, — в интервале температур от 281,7 до 307,7° K.

Таблица 79

Свободная энергия, теплота и энтропия активации для дипольного вращения в пермитоле

Темп., °K	$1/\tau$, сек.$^{-1}$	A	$\Delta F^{\ddagger}$, ккал	$\Delta H^{\ddagger}$, ккал	$\Delta S^{\ddagger}$, кал/градус
281,7	$3{,}69\cdot10^{3}$	$2{,}3\cdot10^{47}$	12,5	56,5	156
289,9	$6{,}41\cdot10^{4}$	$8{,}1\cdot10^{44}$	10,6	53,2	147
298,5	$6{,}79\cdot10^{5}$	$3{,}8\cdot10^{36}$	9,2	42,0	110
307,7	$4{,}49\cdot10^{6}$	$1{,}7\cdot10^{31}$	7,9	34,6	87

В этой таблице прежде всего обращают на себя внимание очень высокие значения энтропий активации. Это указывает на то, что, по-видимому, в процессе ориентации участвует большое число молекул, окружающих вращающуюся молекулу. Возможно, что вращение отдельной дипольной молекулы связано с некоторым уменьшением упорядоченности в расположении остальных молекул, и поэтому для того, чтобы произошло вращение, необходимо совместное усилие всех молекул. Вследствие этого образование активированного состояния сопровождается значительным увеличением энтропии. Таким образом, в некоторых отношениях вращение диполя в электрическом поле напоминает вращение или другое движение молекул, происходящее при вязком течении воды при низких температурах (см. стр. 483).

Несмотря на высокую теплоту активации, свободная энергия активации получается сравнительно малой вследствие значительного увеличения энтропии. Свободная энергия активации уменьшается с возрастанием температуры, что указывает на происходящее при этом постепенное изменение механизма процесса. При достаточно высоких температурах значения свободных энергий активации, приведенные в табл. 79, оказываются не намного больше соответствующих величин для вязкого течения, и вполне возможно, что при этом процессы дипольной ориентации и вязкого течения имеют одинаковые или подобные активированные состояния. Этим можно объяснить наблюдающееся иногда согласие между определенными из опыта величинами макроскопической вязкости и значениями, вычисленными по уравнению (173). Замечательно, что, несмотря на высокую энергию активации дипольной ориентации в пермитоле, все же наблюдается определенный параллелизм между временем релаксации и вязкостью среды. Этот факт указывает на существование глубокой связи между механизмами ориентации и течения.

Вращение диполей в стеклообразных бромистых изобутиле и изоамиле также сопровождается большим возрастанием энтропии, как это показывают данные, приведенные в табл. 80[45]. При этом свободные энергии активации оказываются даже меньше, чем в случае пермитола.

Таблица 80

Дипольная ориентация в стеклах

Вещество	Темп., °K	$\Delta F^{\ddagger}$, ккал	$\Delta H^{\ddagger}$, ккал	$\Delta S^{\ddagger}$, кал/градус
Бромистый изобутил . .	115,6	3,8	23,1	167
Бромистый изоамил . .	128,0	4,4	18,0	106

Несколько неожиданным является то обстоятельство, что увеличение молекулы только на одну группу CH_2 приводит к столь значительному понижению энтропии активации, а также к заметному уменьшению теплоты активации. Можно предположить, что небольшое структурное изменение в молекуле способно вызвать изменение анизотропии, вследствие чего молекулы бромистого изоамила начнут вращаться преимущественно только вокруг своей длинной оси. Если это верно, то отношение $\frac{\Delta E_{\text{исп.}}}{E_{\text{вязк.}}}$ для бромистого изоамила должно прибли-

жаться к соответствующему значению для молекулы с длинной цепью, а для бромистого изобутила оно должно быть меньше (стр. 473). Экспериментальные значения соответственно равны 4,3 и 3,5, что в общем находится в согласии с предсказанием теории.

Следует упомянуть, что свободные энергии активации для вязкого течения обоих рассмотренных бромпроизводных составляют примерно 2,5 *ккал*, т. е. больше половины соответствующих значений для дипольной ориентации, хотя теплоты активации отличаются друг от друга, по крайней мере, в десять раз.

В рассмотренных выше случаях дипольное вращение сопровождается большим увеличением энтропии активации. Однако это происходит не всегда; например, при вращении молекул воды во льду наблюдается незначительное увеличение энтропии. В табл. 81 [51] приведены значения времени релаксации, вычисленные обычным способом из данных об электрической дисперсии, а также свободная энергия, теплота и энтропия активации дипольной ориентации льда при температурах, близких к точке плавления.

Таблица 81

Дипольная ориентация молекул воды во льду

Темп., °К	τ, сек.	$\Delta F^{\ddagger}$, *ккал*	$\Delta H^{\ddagger}$, *ккал*	$\Delta S^{\ddagger}$, *кал*/градус
227,3	$\sim 10 \cdot 10^{-5}$	9,1	$\sim$ 13,2	18,1
240,6	$2,7 \cdot 10^{-5}$	9,0	$\sim$ 13,2	17,5
261,3	$2,4 \cdot 10^{-6}$	8,5	$\sim$ 13,2	18,0
269,3	$1,0 \cdot 10^{-6}$	8,4	$\sim$ 13,2	17,9
272,3	$8,6 \cdot 10^{-7}$	8,4	$\sim$ 13,2	17,6

Для сравнения следует отметить, что для вязкого течения воды при 273° К $\Delta F^{\ddagger} \simeq 3,8$ *ккал* и $\Delta H^{\ddagger} = 5,06$ *ккал*. Теплота испарения $\Delta E_{\text{исп.}}$ при этой температуре составляет около 10 *ккал*, и таким образом оказывается, что теплота активации для дипольной ориентации приближенно равна работе, необходимой для образования дырки молекулярного размера.

Обсуждение вопроса о вращении диполей в воде будет продолжено в гл. X в связи с рассмотрением подвижности водородных ионов.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IX

1. H. Eyring, J Chem. Phys. **4**, 283 (1936); Hirschfelder, D. P. Stevenson, H. Eyring, ibid. **5**, 896 (1937).
2. H. Eyring, J. O. Hirschfelder, J. Phys. Chem. **41**, 249 (1937); J. O. Hirschfelder, J. Chem. Ed. **16**, 540 (1932).
3. J. F. Kincaid, H. Eyring, J. Chem. Phys. **6**, 620 (1938).

4. Eyring — сноска 1; R. H. Ewell, H. Eyring, ibid. **5**, 726 (1937); R. H. Ewell, J. App. Phys. **9**, 252 (1938); см. также J. Frenkel, Z. Physik, **35**, 652 (1926).
5. Ср. Arrhenius, Meddel. Vetenskapsakad. Nobelinst. **3** [20] (1916).
6. J. de Guzmán, Annales soc. espan. fis. quim. **11**, 353 (1913); см. также Ewell — сноска 4.
7. E. N. de C. Andrade, Phil. Mag. **17**, 698 (1934).
8. R. E. Powell, W. E. Roseveare, H. Eyring — не опубликовано.
9. Данные из книги P. M. Bridgman „The Physics of High Pressure", The Macmillan Company, 1931; есть русский перевод.
10. A. J. Batschinski, Z. physik. Chem. **84**, 643 (1913).
11. E. Kordes, Z. Anorg. Chem. **160**, 67 (1927); см. также J. O. Hirschfelder, D. P. Stevenson, H. Eyring, J. Chem. Phys. **5**, 896 (1937).
12. Powell, Roseveare, Eyring, Ind. Eng. Chem. **33**, 430 (1941).
13. Ср. F. Eirich, R. Simha, J. Chem. Phys. **7**, 116 (1939).
14. См., однако, N. F. Mott, R. W. Gurney, Rep. Progress Phys., Physical Soc. London **5**, 46 (1938).
15. W. Kouzmann, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **62**, 3113 (1940).
16. W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1938).
17. L. Rotinjanz, Z. physik. Chem. **62**, 609 (1908).
18. W. A. West, A. W. C. Menzies, J. Phys. Chem. **33**, 1880 (1929).
19. B. E. Warren, I. T. Burwell, J. Chem. Phys. **3**, 6 (1935); см. также N. S. Gingrich, ibid, **8**, 29 (1940).
20. Ewell, Eyring — сноска 4; D. Frisch, H. Eyring, J. F. Kincaid, J. App. Phys. **11**, 75 (1940).
21. W. J. Moore, H. Eyring, J. Chem. Phys. **6**, 391 (1938).
22. E. Boyd, W. D. Horking, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1188 (1939).
23. H. M. Smallwood, J. App. Phys. **8**, 505 (1937); данные по M. Mooney, Physics **7**, 413 (1936).
24. См. J. Kendall, L. P. Monroe, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1789 (1917).
25. J. Kendall, Meddel. Vetenskapsakad. Nobelinst. **2** [25] (1913).
26. Ср. G. Scatchard, Chem. Rev. **8**, 321 (1931).
27. Eyring — сноска 1; H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **6**, 331 (1938).
28. W. J. C. Orr, J. A. Butler, J. Chem. Soc. 1273 (1935).
29. E. C. Miller, Proc. Roy. Soc. **108, A**, 724 (1924).
30. Ср. H. Braune, Z. physik. Chem. **110**, 147 (1924); R. S. Bradley, J. Chem. Soc. 1910 (1934); E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc. **33**, 1225 (1937).
31. E. Cohen, H. R. Bruins, Z. physik. Chem. **103**, 404 (1923).
32. J. D. R. Scheffer, F. E. C. Scheffer, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **19**, 148 (1916).
33. W. Öholm, Z. physik. Chem. **50**, 309 (1904); **70**, 378 (1910); Meddel Vetenskapsakad. Nobelinst. **2**, [23, 24, 26] (1912).
34. R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **35**, 644 (1939).
35. A. E. Stearn, E. M. Irish, H. Eyring, J. Phys. Chem. **44**, 981 (1940).

36. L. Onsager, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. 36, 2687 (1932); см. также A. R. Gordon и др., J. Chem. 5, 522 (1937); 7, 89, 963 (1939); P. van Rysselberghe, J. Am. Chem. Soc. 60, 2326 (1938).
37. A. E. Stearn, H. Eyring, J. Phys. Chem. 44, 955 (1940).
38. O. W. Richardson, J. Nicol, T. Parnell, Phil. Mag. 8, 1 (1904).
39. J. Langmuir, S. Dushman, Phys. Rev. 20, 113 (1922).
40. J. A. M. van Liempt, Z. anorg. Chem. 195, 356 (1931); Rec. trav. chim. 51, 114 (1932).
41. J. Langmuir, J. Franklin Inst. 217, 543 (1934).
42. R. M. Barrer, J. Chem. Soc. 378 (1934); Trans. Faraday Soc. 35, 628, 644 (1939).
43. Debye; „Polar Molecules", гл. V, Chemical Catalog Co. Inc., 1929; есть русский перевод.
44. J. L. Oncley, J. W. Williams, Phys. Rev. 43, 341 (1933).
45. W. O. Baker, C. P. Smith, J. Chem. Phys. 7, 574 (1939).
46. Eyring — сноска 1; A. E. Stearn, H. Eyring, ibid. 5, 113 (1937); F. C. Frank, Trans. Faraday Soc. 32, 1634 (1936).
47. Frank—ссылка 46; данные по W. Jackson.—Proc. Roy. Soc. 135, A, 158 (1935).
48. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 62, 1057 (1940).
49. Eyring — ссылка 1; Ewell — ссылка 4.
50. Taylor — ссылка 27.
51. Stearn, Eyring — ссылка 46.
52. Ewell, Eyring — ссылка 4.

Глава X

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ *

Как прохождение электричества через растворы, так и выделение вещества на электродах являются процессами, протекающими с определенной скоростью; поэтому они должны быть доступны, хотя бы до некоторой степени, исследованию при помощи методов, уже примененных в предыдущих главах. Проводимость электролита зависит от скорости движения ионов в растворе, а потенциал электрода при выделении на нем металла или другого вещества с данной скоростью, эквивалентной протекающему току, определяется наиболее медленной стадией сложного процесса разряда иона.

Эти вопросы разработаны пока еще мало. Рассматриваются они в данной главе с той целью, чтобы показать возможность применения теории абсолютных скоростей реакций к электрохимическим процессам.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Подвижность ионов [1]. В простейшем ее аспекте трактовка подвижности ионов подобна трактовке явлений диффузии. Так же, как в гл. IX, здесь предполагается, что имеется ряд равновесных положений и что для перехода движущейся частицы, в данном случае иона, из одного такого положения в другое требуется затратить некоторую энергию активации. Изменение свободной энергии при переходе из одного равновесного положения в ближайшее соседнее, отстоящее от первого на расстоянии λ, представлено на рис. 130 сплошной кривой. Если градиент концентрации обозначить через dc/dx, то концентрации

* Настоящая глава, безусловно, имеет дискуссионный характер; кроме того, сделанные в ней выводы менее конкретны, чем в других главах, и далеко не охватывают всего экспериментального материала современной электрохимии. Однако редакторы решили сохранить эту главу в переводе, чтобы не нарушить целостности книги, имея в виду, что в результате критического чтения этой главы могут возникнуть другие, более правильные пути решения затронутых в ней вопросов. Подробный обзор советских работ по электрохимии — см. Н. Бах, ЖФХ, 15, 813 (1941); А. Н. Теренин, ЖФХ, 19, 566 (1945). Там же приведена библиография. *(Прим. ред.)*

в двух соседних точках соответственно равны c и $c+\lambda\, dc/dx$. Предположим теперь, что наложено электрнческое поле, направленное таким образом, что градиент потенциала способствует движению иона слева направо. Измененне свободной энергии для данного случая изображено пунктирной кривой. Можно считать, что свободная энергия начального состояния возросла на величину αw, где w — работа, совершаемая при перемещении иона из данного положения равновесия в следующее, а α — доля этой работы, затрачиваемая для того, чтобы перевести ион из начального в активированное состояние. Аналогично этому свободная энергия конечного состояния уменьшается на величину $(1-\alpha)w$, что и показано на рис. 130.

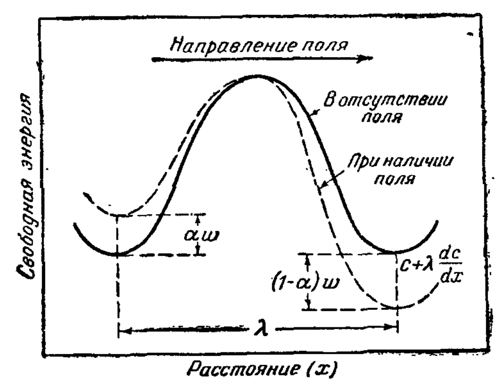


Рис. 130. Кривая свободной энергии для подвижности иона при наличии и в отсутствии внешнего электрического поля.

Число ионов, проходящих в единицу времени через энергетический барьер в прямом направлении, т. е. в направлении приложенного поля, представляет собой скорость в прямом направлении:

$$v_1 = N\lambda\, ck\, e^{\alpha w/kT}, \tag{1}$$

где $k = kT/he^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}$ [см. уравнение (157) на стр. 197] — удельная скорость как в прямом, так и в обратном направлении для идеальной системы в отсутствии поля, а N — число Авогадро. Аналогично этому скорость в обратном направлении

$$v_2 = N\lambda\left(c+\lambda\frac{dc}{dx}\right)ke^{-(1-\alpha)w/kT}. \tag{2}$$

Множитель $e^{\alpha w/kT}$ появляется в уравнении (1) потому, что электрическое поле способствует движению иона в прямом направлении. Поскольку поле препятствует движению в обратном направлении, то в уравнение (2) вводится множитель $e^{-(1-\alpha)w/kT}$. Из уравнений (1) и (2) получаем результирующую скорость движения слева направо:

$$v = N\lambda\, ck\, e^{\alpha w/kT} - N\lambda\left(c+\lambda\frac{dc}{dx}\right)ke^{-(1-\alpha)w/kT}. \tag{3}$$

Как правило, kT больше, чем w, и потому в разложении показательной функции в ряд можно опустить все члены выше первой степени w/kT. Тогда уравнение (3) принимает вид:

$$v = N\lambda ck\left(1+\frac{\alpha w}{kT}\right) - N\lambda\left(c+\lambda\frac{dc}{dx}\right)k\left[1-\frac{(1-\alpha)w}{kT}\right] = \tag{4}$$

$$= \frac{N\lambda ckw}{kT} - N\lambda^2 k\frac{dc}{dx}\left[1-\frac{(1-\alpha)w}{kT}\right]. \tag{5}$$

Как уже было предположено, $kT \gg w$; следовательно, $(1-\alpha)w/kT \ll 1$, и этой величиной можно пренебречь. При этом допущении уравнение (5) переходит в уравнение:

$$v = \frac{N\lambda ckw}{kT} - N\lambda^2 k\frac{dc}{dx}. \tag{6}$$

Если градиент потенциала электрического поля обозначить через φ, то работа w, совершенная при перемещении иона значности z, несущего заряд $z\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}$ — заряд электрона) на расстояние λ, будет

$$w = \lambda\varphi z\mathcal{E}. \tag{7}$$

Подставляя это выражение в уравнение (6), получаем, что

$$v = \frac{N\lambda^2 ck\varphi z\mathcal{E}}{kT} - N\lambda^2 k\frac{dc}{dx}. \tag{8}$$

Как было показано на стр. 496, $\lambda^2 k$ равняется коэфициенту диффузии D, и, следовательно, уравнение (8) может быть переписано в виде

$$v = \frac{NDc\varphi z\mathcal{E}}{kT} - ND\frac{dc}{dx}. \tag{9}$$

Если наложенное поле вызывает заметное движение ионов, то в правой части можно пренебречь вторым членом по сравнению с первым, и поэтому:

$$v_i = \frac{ND_ic_i\varphi z_i\mathcal{E}}{kT}. \tag{10}$$

Индекс i добавлен к скорости, коэфициенту диффузии, концентрации и значности, потому что это уравнение строго применимо только к данному виду ионов.

Число ионов, перенесенных в определенном направлении приложенным градиентом потенциала, может быть также выражено через скорость ионов. Если скорость ионов при градиенте потенциала, равном единице, обозначить через l_i, то скорость переноса ионов равна

$$Nc_il_i\varphi. \tag{11}$$

Приравнивая (10) и (11), получаем:

$$l_i = \frac{D_iz_i\mathcal{E}}{kT}. \tag{12}$$

Подвижность иона Λ_i связана с его скоростью при градиенте потенциала, равном единице, соотношением $l_i = \Lambda_i/F$, где F — число Фарадея [2]. Так как $N\varepsilon = F$ и $Nk = R$, то из уравнения (12) получаем:

$$\Lambda_i = \frac{D_i z_i F^2}{RT} * . \qquad (13)$$

Коэфициент диффузии электролита. Даже в отсутствии внешнего электрического поля при диффузии ионов возникает градиент потенциала, если один из ионов движется быстрее другого. В таком случае нельзя пренебречь вторым членом в уравнении (9), и оно может быть переписано в следующем виде:

$$v_i = \frac{ND_i c_i \varphi z_i F}{RT} - ND_i \frac{dc}{dx} = \qquad (14)$$

$$= \frac{ND_i z_i F}{RT}\left(c_i \varphi - \frac{RT}{z_i F}\cdot\frac{dc_i}{dx}\right) = \qquad (15)$$

$$= \frac{N\Lambda_i}{F}\left(c_i \varphi - \frac{RT}{z_i F}\cdot\frac{dc_i}{dx}\right), \qquad (16)$$

куда подставлено значение Λ_i из уравнения (13).

Градиент потенциала φ, обусловленный разностью скоростей обоих ионов, будет ускорять более медленно движущийся ион и замедлять тот ион, который двигался бы в отсутствии поля быстрее. Отсюда следует, что знак у первого члена в скобках в уравнении (16) будет разным для положительного и для отрицательного иона. При „равновесии" оба иона должны диффундировать с одинаковой скоростью. Допустим, что положительный ион имеет больший коэфициент диффузии. Тогда из уравнения (16) следует:

$$\frac{N\Lambda_+}{F}\left(-c_+\varphi - \frac{RT}{z_+F}\cdot\frac{dc_+}{dx}\right) = \frac{N\Lambda_-}{F}\left(c_-\varphi - \frac{RT}{z_-F}\cdot\frac{dc_-}{dx}\right). \qquad (17)$$

В простейшем случае, т. е. для одно-одновалентного электролита, $c_+ = c_-$, и, следовательно,

$$\frac{N\Lambda_+}{F}\left(-c\varphi - \frac{RT}{F}\cdot\frac{dc}{dx}\right) = \frac{N\Lambda_-}{F}\left(c\varphi - \frac{RT}{F}\cdot\frac{dc}{dx}\right), \qquad (18)$$

откуда

$$-c\varphi = \frac{RT}{F}\cdot\frac{dc}{dx}\cdot\frac{\Lambda_+ - \Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-}. \qquad (19)$$

Скорость диффузии частиц электролита равна „равновесной" скорости диффузии одного из ионов, и ее значение определяется одной из сторон уравнения (18). Если число Авогадро N опустить, то скорость диффузии будет выражена в молях в секунду. Подставляя значение $c\varphi$ из уравнения (19) в уравнение (18), получим следующий результат:

скорость диффузии электролита в молях в секунду равна

$$-\frac{2RT}{F^2}\cdot\frac{\Lambda_+\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-}\cdot\frac{dc}{dx}. \qquad (20)$$

С другой стороны, скорость диффузии может быть выражена через коэфициент диффузии [см. уравнение (99) стр. 494] в виде:

$$\text{скорость диффузии} = -D\frac{dc}{dx}. \qquad (21)$$

Из уравнений (20) и (21) следует, что

$$D = \frac{2RT}{F^2}\cdot\frac{\Lambda_+\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-}, \qquad (22)$$

где D — коэфициент диффузии соли. Уравнения (13) и (22) тождественны уравнениям, выведенным Нернстом в предположении, что движущей силой, обусловливающей диффузию ионов, является осмотическое давление [3].

Полученные здесь результаты применимы, конечно, только к идеальным растворам, т. е. к системам, у которых коэфициент активности не изменяется при последовательных равновесных положениях в процессе диффузии. Поправка на отклонение от идеального поведения может быть сделана по методу, описанному в гл. IX. Для не слишком концентрированных растворов можно получить результат, подобный уравнению (141) (стр. 509):

$$D = D_0\left(1 + \frac{d\ln\gamma}{d\ln N}\right), \qquad (23)$$

где D_0 — коэфициент диффузии идеального раствора, а γ — коэфициент активности электролита в растворе, содержащем N молярных долей растворенного вещества.

Уравнение (23) аналогично тому, которое получили другим путем Онзагер и Фуосс [4]. Заметим, не вдаваясь в детали, что уравнения (22) и (23) в общем находятся в согласии с экспериментом. Первое из них определяет коэфициент диффузии электролита в разбавленном растворе, а последнее — изменение этого коэфициента с концентрацией [5].

Подвижность ионов и вязкость. Энергии активации, вычисленные из данных о подвижности ионов в данном растворителе, для большинства ионов одни и те же, например 4,0—4,2 *ккал* в воде при 25°; и эти значения почти совпадают со значениями для вязкого течения растворителя. Это наводит на мысль, что скорость миграции иона в наложенном поле определяется передвижением молекул растворителя, перескакивающих из одного положения равновесия в следующее. Так как молекулы растворителя должны двигаться в интенсивном поле

* В этом уравнении R выражено в вольт-кулонах на градус, так как F дано в кулонах, а градиент потенциала — в вольтах на сантиметр.

ионов, то вероятно, что свободная энергия активации здесь не должна быть такой же, как для вязкого течения чистого растворителя. Значение константы скорости для движения иона k должно в некоторой степени отличаться от значения константы скорости для вязкого течения. Эта разница, повидимому, тем больше, чем меньше ион и чем больше его заряд, т. е. чем более интенсивно электрическое поле в непосредственной близости от него (иона). Однако приближенно можно считать, что константа скорости k для диффузии ионов как в отсутствии, так и при наличии внешнего поля равна константе скорости вязкого течения растворителя, как было предположено на стр. 496.

Если ионы не очень велики по сравнению с молекулами растворителя, то значения λ в обоих случаях будут приблизительно одинаковы. Тогда возможно ввести в уравнение (13) следующее соотношение между коэфициентом диффузии D иона и вязкостью η среды [ср. уравнение (106), стр. 496]:

$$D_i = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} \cdot \frac{kT}{\eta}, \qquad (24)$$

что дает

$$\Lambda_i \eta = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} \cdot \frac{k z_i F^2}{R}. \qquad (25)$$

Надо отметить, что k здесь выражено в эргах на градус, а R в вольткулонах (т. е. джоулях) на градус, следовательно, k/R равно $1{,}66 \cdot 10^{-17}$. Так как $F = 96500$ кул. г-экв$^{-1}$, то

$$\Lambda_i \eta = 1{,}55 \cdot 10^{-7} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 \lambda_3} z_i. \qquad (26)$$

Значение $\lambda_2 \lambda_3 / \lambda_1$ для самодиффузии в воде (стр. 498) известно; оно близко к $1{,}4 \cdot 10^{-7}$. Отсюда следует, что $\Lambda_i \eta$ будет порядка единицы, что находится в соответствии с наблюдениями (см. табл. 82).

Если учесть тот факт, что константа скорости диффузии ионов несколько меньше, чем константы скорости вязкого течения растворителя, так как свободная энергия активации благодаря наличию электрического поля иона возрастает, то значение $\Lambda_i \eta$ должно быть несколько меньше, чем это следует по уравнению (26) и, следовательно, будет лучше совпадать с экспериментальными данными. Если теорию диффузии больших частиц, изложенную на стр. 496, применить к миграции больших ионов, что вполне законно, то значения $\Lambda_i \eta$ также получатся меньшими, чем из уравнения (26).

Так как множитель $\lambda_1 / \lambda_2 \lambda_3$ не должен заметно изменяться при переходе от одного растворителя к другому, то, очевидно, произведение $\Lambda_i \eta$ должно быть приблизительно постоянным для данного иона независимо от природы растворителя*. Это не что иное, как правило, найденное Вальденом [6], которое обычно и носит его имя. И действительно, для многих ионов, особенно для ионов большого размера, значение $\Lambda_i \eta$ остается приблизительно постоянным во многих растворителях [7]. Как видно из предыдущего, произведение $\Lambda_i \eta$ нельзя считать вполне не зависящим от природы растворителя.

* Согласно закону Стокса, а также согласно результату, полученному для больших частиц на стр. 496, произведение $\Lambda_i \eta$ должно быть строго постоянным для всех растворителей, если только радиус иона остается неизменным.

В некоторых случаях наблюдаются весьма заметные отклонения от правила Вальдена, и это требует специального объяснения. Особенно аномально поведение водородного иона, как это видно при сопоставлении данных для $\Lambda_i \eta$, приведенных в табл. 82 для ионов водорода и натрия при 25°.

Таблица 82

Произведение подвижности иона и вязкости для разных растворителей

Растворители / Ионы	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$CH_3CO \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot NO_2$
H_3O^+	3,14	0,78	0,67	0,28	0,39
Na^+	0,45	0,26	0,20	0,22	0,36

В то время как произведение величин подвижности и вязкости для иона натрия остается почти постоянным, за исключением несколько повышенного значения в воде, значения этого произведения для водородного иона аномально высоки в гидроксильных растворителях и в особенности в воде. Последнее согласуется с тем фактом, что подвижность водородного иона в воде превосходит более чем в 5 раз подвижность любого другого иона, кроме иона гидроксила. Нужно далее иметь в виду, что, хотя для большинства ионов значение энергии активации ионной подвижности составляет около 4 *ккал* в воде при 25°С, для водородного иона это значение равно только 2,8 *ккал*. Отсюда следует, что механизм миграции иона водорода в водном растворе отличен от механизма миграции других ионов.

Аномальные подвижности ионов. Исключительно большая подвижность водородного иона в гидроксильных растворителях, в частности в воде, давно привлекала внимание исследователей. Для ее объяснения много лет назад был предложен механизм проводимости, аналогичный схеме Гротгуса [8]. Эта точка зрения была развита более подробно в новейшее время на основе современных представлений о структуре воды и природе водородного иона в растворе [9].

Весьма вероятно, что при обычной температуре каждый атом кислорода в воде окружен в среднем четырьмя атомами водорода, расположенными приблизительно тетраэдрически. Два из этих атомов водорода связаны с данным атомом кислорода и отстоят от него на расстоянии около 0,95 Å, в то время как два других атома водорода,

связанные с другим атомом кислорода, отдалены от первого приблизительно на 1,81 Å. Чем выше температура, тем менее сохраняется эта структура. Хаотичность с повышением температуры возрастает. Когда один из двух более отдаленных атомов водорода приближается к кислородному атому, причем расстояние между ними сокращается на 0,86 Å и три атома водорода оказываются на расстоянии 0,95 Å от центрального атома кислорода, а четвертый на более далеком расстоянии, — тогда происходит ионизация. Таким образом, водородный ион должен быть представлен в виде H_3O^+, хотя он все еще составляет часть структуры воды. При переходе водородного атома — или, более точно, протона — от одной молекулы воды к другой, кислородный атом первой молекулы остается с одним близким и тремя отдаленными атомами водорода, т. е. образуется гидроксильный ион OH^-. Когда в воде растворена какая-либо кислота, например соляная, то образующиеся ионы H_3O^+ включаются в структуру, повидимому, столь же хорошо, как и в чистой воде, и междуатомные расстояния могут приближенно считаться неизмененными.

Можно предполагать, что при наложении внешнего электрического поля ионы H_3O^+ перемещаются в растворе отчасти по механизму обычной диффузии, вызывая переход молекул растворителя через энергетический барьер из одного положения равновесия в другое, как указано было раньше. Однако в данном случае имеется еще другой механизм, посредством которого возможен более быстрый перенос ионов, заключающийся в передаче протона от H_3O^+-иона к ближайшей молекуле воды. Протон, передвигаясь на расстояние 0,86 Å, тем самым образует другой ион H_3O^+ согласно схеме:

```
  H           H              H          H
  |      +    |      →       |    +     |
H—O—H         O—H          H—O        H—O—H
  ⊕                                     ⊕
```

Образовавшийся ион H_3O^+ теперь может вновь передать протон другой молекуле воды, и таким образом положительный заряд может быть в короткий срок передан на значительное расстояние, чем и объясняется исключительно большая подвижность водородного иона.

Следует отметить, что после перехода протона молекулы воды ориентируются иначе, чем до перехода. Если процесс передвижения протонов продолжается непрерывно, то каждая молекула воды должна ориентироваться после перехода протона та́к, чтобы она опять была способна принять протон, идущий в том же направлении. Сочетанием передачи протона с поворотом молекул воды можно объяснить аномальную подвижность водородного иона в водных растворах.

Теория абсолютной скорости реакции [10]. Для полного теоретического исследования скорости передачи протона требуется вычислить методом квантовой механики высоту энергетического барьера, который протон должен преодолеть при переходе от иона оксония к молекуле воды. Решение этой задачи наталкивается на большие трудности вследствие сложности рассматриваемой системы. Поэтому здесь применен следующий метод: вычисляется подвижность ионов как функция высоты барьера, а затем определяется эта высота по экспериментальным данным для подвижностей.

Переход протона через энергетический барьер рассматривался многими авторами, и одно время предполагалось, что исключительная подвижность водородного иона обязана частично квантово-механическому просачиванию, т. е. туннельному эффекту через узкий барьер [11]. Если бы это было так, то подвижность иона D_3O^+ должна быть значительно меньше, чем подвижность иона H_3O^+, так как туннельный эффект в первом случае должен быть значительно меньше. В действительности же подвижность иона D_3O^+ также аномально велика, хотя не в такой степени, как для соответствующего водородного иона. Следует думать, что энергетический барьер сравнительно невысок, и проблему можно решать, пренебрегая квантово-механическим просачиванием.

Прежде чем применять теорию абсолютных скоростей к задаче о подвижности водородного иона, нужно выяснить два вопроса:

1) Какова величина подвижности, обусловленная прототропным переходом (т. е. переходом протона)?

2) Какова природа медленного процесса, определяющего скорость суммарного процесса?

Аномальную часть подвижности можно считать равной разности между измеренным значением подвижности водородного иона и вероятным значением подвижности для нормального диффузионного перехода. Последнюю величину можно положить равной подвижности иона Na^+ в том же растворителе [12]. Этот взгляд находит поддержку в том факте, что в такой среде, как ацетон или нитрометан, в которой водородные ионы обладают нормальной подвижностью, значения подвижности ионов водорода и натрия близки между собою (см. табл. 82).

На этом основании доля прототропной подвижности иона H_3O^+ равна $349{,}9 - 50{,}9 = 299{,}0$ обратных омов при 25°C. Подвижность рассматриваемого типа обусловлена двумя процессами: передачей протона и поворотом молекул воды. Имеются основания думать, что скорость суммарного процесса определяется первым из них.

Передача протона. Модель, изображающая передачу протона от одной молекулы воды к другой, представлена на рис. 131. Движущийся протон находится в начале в положении *A*, а в конце в положении *B*, и, следовательно, можно считать, что он перемещается по кратчайшему пути на расстояние 0,86 Å без смещения кислородных атомов. Для общности рассуждений будем предполагать, что связь O—H, длина которой увеличивается вследствие передачи протона, наклонена под углом θ к наложенному полю. Потенциальный барьер, через который

протон должен пройти, показан на рис. 132; сплошной линией изображено изменение стандартной свободной энергии при переходе от начального к конечному состоянию в отсутствии приложенного поля, а пунктирной линией — соответствующее изменение при наложении поля.

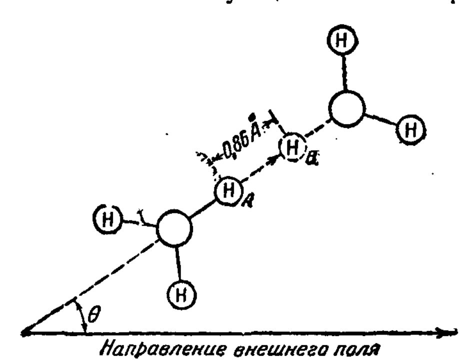


Рис. 131. Переход протона от иона оксония (H_3O^+) к молекуле воды.

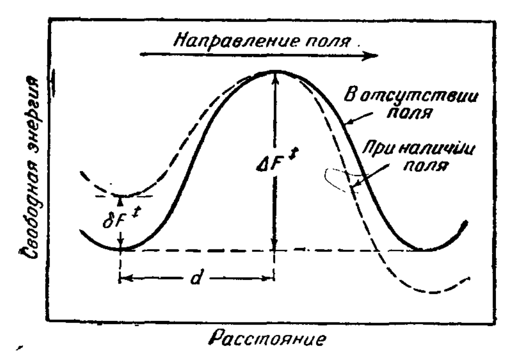


Рис. 132. Кривая свободной энергии для перехода протона при наличии и в отсутствии внешнего электрического поля.

Удельная скорость перехода протона в заданном направлении при отсутствии поля должна быть, согласно теории абсолютных скоростей реакций, равна:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}, \tag{27}$$

причем трансмиссионный коэфициент принят равным единице.

Так как при отсутствии поля процесс происходит одинаково во всех направлениях, то сумма всех переходов протонов равна нулю. При наличии поля с *эффективным* градиентом потенциала φ удельная скорость перехода протона под углом θ к направлению поля (см. рис. 131) передается уравнением*:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-(\Delta F^{\ddagger} - \delta F^{\ddagger})/RT}, \tag{28}$$

где $\delta F^{\ddagger}$ определяется выражением:

$$\delta F^{\ddagger} = \varphi \cos\theta \cdot d \cdot 23\,060. \tag{29}$$

Здесь d означает половину ширины барьера, т. е. $^1/_2 \cdot 0{,}86 = 0{,}43$, а множитель 23 060 переводит электрон-вольты в калории. При подстановке значения $\delta F^{\ddagger}$ из уравнения (29) в уравнение (28) получается:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} e^{a \cos\theta}, \tag{30}$$

где

$$a = \varphi \cdot 0{,}43 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{23060}{RT} = \tag{31}$$

$$= 0{,}50 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\varphi}{T}. \tag{32}$$

Так как скорость вращения молекул, вероятно, больше скорости рассматриваемого перехода, то протон, проходя через потенциальный барьер, фактически проходит расстояние от одного кислородного атома до соседнего, попадая по другую сторону последнего. Это расстояние можно считать равным среднему диаметру молекулы воды, и его можно определить делением молярного объема воды на число Авогадро, что дает средний объем отдельной молекулы воды, и извлечением из этого числа кубичного корня:

$$\left(\frac{18}{6{,}023 \cdot 10^{23}}\right)^{1/3} = 3{,}1 \cdot 10^{-8} \textit{ см}.$$

Отсюда следует, что каждый протон, пересекающий энергетический барьер, переносит элементарный положительный заряд на расстояние $3{,}1 \cdot 10^{-8}$ *см*. Расстояние, пройденное в направлении поля, равно $3{,}1 \cdot 10^{-8} \cos\theta$, и, следовательно, общее расстояние, пройденное в секунду всеми протонами, проходящими через барьер, получится умножением удельной скорости, определяемой из уравнения (30), на величину этого расстояния. Таким образом, расстояние, пройденное в направлении поля, равно

$$3{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot \cos\theta \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} e^{a\cos\theta} \textit{ см} \cdot \text{сек}^{-1}. \tag{33}$$

Этот процесс происходит во всех направлениях, включая направление, обратное полю. Следовательно, необходимо брать среднее по всем

* При этом подразумевается, что *общий* градиент потенциала равен единице (см. стр. 538). (*Прим. ред.)*

углам θ для того, чтобы получить результирующее расстояние, пройденное в направлении поля в одну секунду; таким образом, скорость передачи равна

$$v' = 3{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} \frac{\int_0^{\pi} e^{a\cos\theta} \cos\theta \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (34)$$

Для всех допустимых значений φ величина a очень мала [см. уравнение (32)], так что можно написать:

$$e^{a\cos\theta} \approx 1 + a\cos\theta. \quad (35)$$

Следовательно,

$$v' = 3{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} \frac{\int_0^{\pi} (1 + a\cos\theta)\cos\theta \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta} = \quad (36)$$

$$= 3{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} \cdot \frac{a}{3} \text{ см. сек}^{-1}. \quad (37)$$

Это выражение применимо к каждому из протонов иона H_3O^+. Но так как здесь имеются три протона, которые могут перемещаться, то результат должен быть утроен, т. е. общая скорость передачи

$$v = 3{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{akT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}. \quad (38)$$

Так как подвижность иона равна скорости в *см*/сек., умноженной на число Фарадея, 96 500 кул. *г*-экв$^{-1}$ (ср. стр. 530), то аномальная часть подвижности Λ' водородного иона определяется уравнением

$$\Lambda' = 3{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot 9{,}65 \cdot 10^{4} \cdot 0{,}50 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\varphi}{T} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT} = \quad (39)$$

$$= 3{,}12 \cdot 10^{3} \cdot \varphi e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}. \quad (40)$$

Поскольку значение Λ' можно получить из экспериментальных данных о подвижности ионов водорода и натрия, как было указано выше, то, пользуясь уравнением (40), можно вычислить $\Delta F^{\ddagger} - RT \ln\varphi$ для разных температур. Найденные величины представлены в третьем столбце табл. 83 [13].

Для того чтобы определить значение $\Delta F^{\ddagger}$, необходимо знать φ, т. е. *эффективный* градиент потенциала между ионом водорода и молекулой воды, при общем градиенте потенциала, равном 1 вольт/*см*, что обычно принимается при вычислении подвижности ионов. Если предположить [14], что

$$\varphi = \frac{D + 2}{3}, \quad (41)$$

где D — диэлектрическая постоянная при температуре опыта, то для $\Delta F^{\ddagger}$ получаются значения, представленные в четвертом столбце табл. 83.

Изменение энтропии суммарного процесса,

$$H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+,$$

включающего и вращение молекулы воды, равно нулю. Однако вполне вероятно, что в активированном состоянии для передачи протона имеются некоторые затруднения и поэтому энтропия активации для стадии, определяющей скорость процесса, будет отрицательной. Если это так, то теплота активации $\Delta H^{\ddagger}$ должна быть меньше свободной энергии $\Delta F^{\ddagger}$.

Таблица 83

Аномальная подвижность иона водорода

Темп., °K	Λ'	$\Delta F^{\ddagger} - RT \ln\varphi$, *кал*	$\Delta F^{\ddagger}$, *кал*	$\Delta H^{\ddagger}$, *кал*
273	196,5	1 508	3 350	2 822
291	270,5	1 431	3 349	2 [illegible]82
298	299	1 409	3 355	1 907
323	383	1 352	3 389	1 430
348	449	1 346	3 462	886
373	489	1 389	3 573	636
401	519	1 435	3 684	211
429	528	1 521	3 811	

Экспериментальные значения $\Delta H^{\ddagger}$, полученные из данных по изменению Λ' с температурой, приведены в табл. 83. Как видно из таблицы, уменьшение энтропии при образовании активированного соотношения возрастает с ростом температуры. Это не является неожиданным, если принять во внимание, что при высоких температурах хаотичность структуры раствора (т. е. начального состояния) больше, чем при низких.

Сравнение двух стадий перехода протона. Предположение о том, что переход протона от иона H_3O^+ к молекуле воды является стадией, определяющей скорость процесса аномальной подвижности, приводит к значению свободной энергии активации процесса около 3 500 *кал* (табл. 83). При сопоставлении этой цифры с той, которая получается для вращения молекулы воды в твердом льде при 0°C, а именно 8 400 *кал* (см. стр. 524), может на первый взгляд показаться, что наиболее медленным процессом должно быть вращение молекулы. Однако не надо забывать, что концентрации молекул воды и водородных ионов в воде совершенно различны. На основании данных для ионного произведения можно показать, что в чистой воде при 0°C отношение $C_{H_3O^+}/C_{H_2O}$ равно $e^{-11\,350/RT}$, а эта величина значительно меньше той, которая получается на основании разности между свободными энергиями активации, равной 4 900 *кал*. Поэтому можно

считать установленным, что, по крайней мере в чистой воде, более быстрым процессом является поворот молекулы воды и что стадией, определяющей скорость, является прототропный переход. Это общее заключение относится, вероятно, ко всем водным растворам.

Влияние растворителя на аномальную подвижность водородного иона. Значения $\Lambda_i\eta$ в табл. 82 показывают, что ионы $CH_3 \cdot OH_2^+$ и $C_2H_5 \cdot OH_2^+$ обладают аномальной подвижностью в растворах метилового и этилового спирта соответственно. Это явление яснее выступает при сравнении экспериментальных значений подвижности ионов водорода и натрия в этих средах. В табл. 84 приведены соответствующие данные, где Λ_H — подвижность иона водорода и Λ' — разность значений подвижности ионов водорода и натрия, т. е. аномальная часть подвижности.

Таблица 84

Подвижность ионов при 25°C

Растворитель	Λ_H	Λ_{Na}	Λ'
CH_3OH	14,2	45,7	96,3
C_2H_5OH	59,5	18,7	40,8
(D_2O	242	41,5	200,9)

Сюда же включены данные для окиси дейтерия. Аномальная подвижность и в данном случае может быть приписана прототропному переходу, так же как для водных растворов, т. е. процессу

$$R \cdot OH_2^+ + R \cdot OH \rightarrow R \cdot OH + R \cdot OH_2^+.$$

Интересно отметить, что в присутствии небольшого количества воды подвижность водородного иона в спиртовых растворах не является аномальной. В самом деле, подвижность ионов H_3O^+ в этиловом спирте равна 16,8, а иона натрия — 18,7 ом$^{-1}$ [15]*. Правда, и здесь возможен процесс передачи протона

$$H_3O^+ + C_2H_5OH \rightarrow H_2O + C_2H_5OH_2^+,$$

но, как известно из равновесных данных, скорость обратной реакции в данном случае значительно превосходит скорость прямой реакции, и поэтому передача протона указанным механизмом играет ничтожную роль. Так как большинство водородных ионов находится в форме H_3O^+, то аномальная подвижность в этих условиях практически не сказывается. По мере увеличения количества воды возникает больше возможностей для перехода протона от H_3O^+ к H_2O, и подвижность приобретает аномальный характер. Точно так же в чистом спирте при отсутствии воды переход протонов от ионов $C_2H_5OH_2^+$ к молекулам C_2H_5OH вызовет увеличение подвижности.

* Разность подвижностей $C_2H_5OH_2^+$ и H_3O^+ в этиловом спирте равна 42,7 ом$^{-1}$.

Прототропный переход и катализ кислотами и основаниями [16]. Процесс передачи протона, обусловливающий аномальную подвижность водородного иона, аналогичен прототропному обмену, который определяет скорость при катализе кислотами и основаниями. Для реакций последнего типа имеет место соотношение (ср. стр. 445)

$$k = GK^x, \qquad (42)$$

или

$$\lg k = \lg G + x \lg K, \qquad (43)$$

где k — удельная скорость реакции, K — константа диссоциации кислоты, от которой отщепляется протон, или основания, принимающего протон; G и x — константы, зависящие от природы вещества.

Можно ожидать, что и для рассматриваемых прототропных реакций, например

$$\underset{\text{кислота}}{R \cdot OH_2^+} + \underset{\text{основание}}{R \cdot OH} \rightarrow R \cdot OH + R \cdot OH_2^+,$$

имеется подобное же соотношение между скоростью реакции, определяемой по доле аномальной подвижности, и константой диссоциации кислоты $R \cdot OH_2^+$ или основания $R \cdot OH$.

Заранее нет возможности решить, определяется ли скорость переноса протона силой кислоты или силой основания, так как это зависит от соотношения между энергией разрыва O — H связи в кислоте и энергией отталкивания между протоном и основанием. Однако выбор может быть сделан на основании того экспериментального факта, что в ряду

$$H_2O,\ D_2O,\ CH_3OH,\ C_2H_5OH$$

константа диссоциации $R \cdot OH$ как основания

$$a_{R \cdot OH_2^+} \cdot a_{OR^-} / a_{R \cdot OH}$$

изменяется в 20 000 раз, в то время как константа диссоциации соответствующей кислоты $R \cdot OH_2^+$, т. е. $a_{R \cdot OH_2^+} \cdot a_{ROH} / a_{ROH_2^+}$ изменяется приблизительно только в 3 раза. Отсюда можно сделать заключение, что определяющим фактором является сила основания, и, следовательно, должно иметь место соотношение, подобное уравнению (43), т. е.

$$\lg \Lambda' = \text{const} + x \lg K, \qquad (44)$$

где Λ' — аномальная подвижность и K — константа диссоциации молекул растворителя как основания.

На рис. 133 экспериментальные значения $\lg \Lambda'$ отложены как функция от $-\lg K$; при этом действительно получается почти прямая линия, выражаемая уравнением

$$\lg \Lambda' = 5{,}54 + 0{,}193 \lg K. \qquad (45)$$

Как было показано в гл. VIII (стр. 446) для ряда реакций, к которым применимо соотношение Бренстеда, разницу в теплотах активации $\Delta H^{\ddagger}$ можно считать приблизительно пропорциональной разности теплот полной реакции ΔH, т. е.

$$\Delta H_1^{\ddagger} - \Delta H_2^{\ddagger} = x(\Delta H_1 - \Delta H_2), \qquad (46)$$

где x — коэфициент пропорциональности.

По данным для температурного коэфициента подвижности ионов H_3O^+ и D_3O^+ можно найти, что для этих двух ионов разность $\Delta H_1^{\ddagger} - \Delta H_2^{\ddagger}$ составляет 230 *кал*. С другой стороны, разность теплот ионизации, которую можно принять равной $\Delta H_1 - \Delta H_2$, составляет 940 *кал*. Если теперь принять x равным 0,193 в соответствии с уравнением (45), то $x(\Delta H_1 - \Delta H_2)$ будет равно 180 *кал*, что находится в достаточно хорошем согласии со значением в 230 *кал*, измеренным непосредственно.

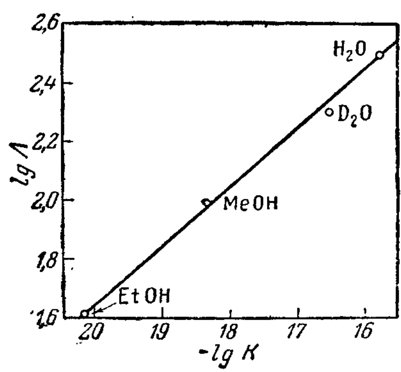


Рис. 133. Зависимость аномальной подвижности иона водорода от константы диссоциации растворителя как основания *(Баугэн)*.

Влияние давления на аномальную подвижность водородного иона [17]. Уравнение (39) для аномальной подвижности водородного иона может быть записано в виде:

$$\Lambda' = Ae^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}. \qquad (47)$$

Как можно видеть из уравнений (31) и (39), множитель A содержит, помимо постоянных величин, произведение двух расстояний: одно из них — половина расстояния 0,86 Å, усредненная по всем θ, а другое — среднее расстояние 3,1 Å между соседними атомами кислорода. Поэтому можно написать

$$A = \text{const} \cdot V^{2/3}, \qquad (48)$$

где V — удельный объем воды, и, далее,

$$\Lambda' = \text{const} \cdot V^{2/3} e^{-\Delta F^{\ddagger}/RT}. \qquad (49)$$

После логарифмирования уравнения (49) и последующего дифференцирования по давлению получается:

$$\left(\frac{\partial \ln \Lambda'}{\partial p}\right)_T = \frac{2}{3}\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{RT}\left[\frac{\partial(\Delta F^{\ddagger})}{\partial p}\right]_T. \qquad (50)$$

Согласно термодинамике, выражение $\left[\frac{\partial(\Delta F^{\ddagger})}{\partial p}\right]_T = \Delta V^{\ddagger}$, где $\Delta V^{\ddagger}$ — увеличение объема при образовании активированного состояния (стр. 448). Следовательно, уравнение (50) можно переписать в форме:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\ln \Lambda' - \frac{2}{3}\ln V\right) = -\frac{\Delta V^{\ddagger}}{RT}. \qquad (51)$$

Если $\Delta V^{\ddagger}$ не зависит от давления, то, изображая графически величину $\ln \Lambda' - \frac{2}{3}\ln V$ как функцию p, мы должны получить прямую линию. Соответствующие экспериментальные данные приведены в табл. 85 и представлены графически на рис. 134. Значения Λ' получены из данных по эквивалентной проводимости при бесконечном разбавлении соляной кислоты и хлористого натрия.

Таблица 85

Влияние давления на аномальную подвижность при 20°C

Давление, *кг/см*²	Λ', ом$^{-1}$	V, *см*³	$\lg \Lambda' - \frac{2}{3}\lg V$
1	278,6	1,0000	2,445
500	295,0	0,9766	2,447
1 000	310,0	0,9582	2,503
1 500	322,9	0,9421	2,526
2 000	334,7	0,9257	2,546
2 500	345,0	0,9134	2,564

В действительности на графике получается скорее кривая, чем прямая линия, что говорит о зависимости $\Delta V^{\ddagger}$ от давления. Из начального тангенса угла наклона можно найти величину $\Delta V^{\ddagger}$ при малых давлениях, которая оказывается равной 4 *см*³ на моль. Из этой величины 2,9 *см*³ приходится на увеличение $\ln \Lambda'$ с давлением и 1,1 *см*³ на изменение $\ln V$.

Общее уравнение (43) эквивалентно соотношению:

$$\Delta F_1^{\ddagger} - \Delta F_2^{\ddagger} = x(\Delta F_1 - \Delta F_2), \qquad (52)$$

где ΔF_1 и ΔF_2 — изменения свободной энергии полной реакции. Отсюда также следует, что

$$\frac{\partial(\Delta F^{\ddagger})}{\partial p} = x\frac{\partial(\Delta F_i)}{\partial p} = x\Delta V_i, \qquad (53)$$

где ΔV_i — увеличение молярного объема при ионизации. Так как $\partial(\Delta F^{\ddagger})/\partial p$ равно $\Delta V^{\ddagger}$, то

$$\Delta V^{\ddagger} = x\Delta V_i, \tag{54}$$

где x — имеет то же значение, что и в уравнении (45), т. е. 0,193. Изменение объема при ионизации воды равно при обычных температурах и атмосферном давлении 21 $см^3$/моль. Отсюда, согласно уравнению (54), $\Delta V^{\ddagger}$ должно быть равно 0,193·21, т. е. 4,05 $см^3$/моль, что совпадает с результатом, полученным графически (рис. 134).

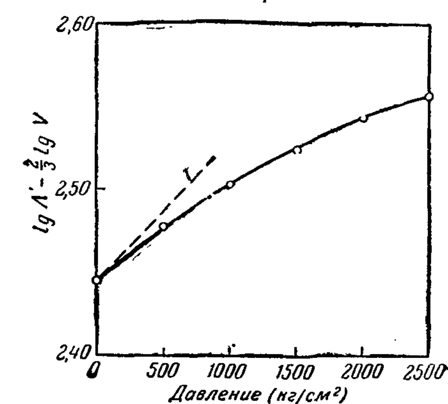


Рис. 134. Зависимость аномальной подвижности водородного иона от давления *(Баугэн)*.

Аномальные подвижности других ионов. Помимо водородного иона, аномальной подвижностью обладает также ион гидроксила в воде. У соответствующих ему ионов, как-то: CH_3O^- и $C_2H_5O^-$, в метиловом и этиловом спиртах аномалии в поведении не обнаруживаются. Это иллюстрируют данные табл. 86, в которую для сравнения включены также значения для хлор-иона.

Таблица 86

Подвижности анионов

Растворитель	Ион	Λ, $ом^{-1}$	$Λ_{Cl^-}$, $ом^{-1}$
Вода	OH^-	200	75
Метиловый спирт	CH_3O^-	53,3	51,3
Этиловый спирт	$C_2H_5O^-$	24,5	24,3

Аномальная подвижность OH^- может быть объяснена прототропным процессом

$$H_2O + OH^- \rightarrow OH^- + H_2O,$$

т. е. переходом протона от молекулы воды к гидроксильному иону, аналогично случаю иона оксония (см. выше). По тем же соображениям можно ожидать некоторой аномалии в подвижности ионов CH_3O^- и $C_2H_5O^-$, однако можно показать, что эти аномалии при данных условиях должны быть сравнительно малы.

Если аномальные подвижности меняются с изменением константы диссоциации ROH таким же образом, как у соответствующих водородных ионов [18], то

$$\frac{\Lambda'_{OH^-}}{2\cdot\Lambda'_{OR^-}} = \frac{2\cdot\Lambda'_{H_3O^+}}{3\cdot\Lambda'_{R\cdot OH_2^+}}. \tag{55}$$

Множители 2 и 3 введены здесь для учета разного числа протонов, имеющихся в каждом случае. Аномальные подвижности CH_3O^- и $C_2H_5O^-$ должны быть соответственно равны 30 и 12 $ом^{-1}$. Эти вычисленные значения, вероятно, слишком высоки.

Три типа механизма Гротгуса. Появления аномальной ионной подвижности можно ожидать в тех случаях, когда в растворе имеется возможность для прототропного или анионотропного процесса (см. ниже), который рассматривается в данной главе. Существенно, однако, отметить, что наличие такой возможности является еще недостаточным условием для появления аномальной подвижности. Кроме того, необходимо, чтобы переход протона или аниона совершался с относительно большой скоростью. При переходе протона эта скорость определяется, повидимому, константой диссоциации молекул растворителя, рассматриваемого как основание.

Следует различать три типа механизма Гротгуса, которые могут привести к аномальной подвижности:

1) переход протона или дейтона от положительного иона к нейтральной молекуле;

2) переход протона или дейтона от нейтральной молекулы к отрицательному иону;

3) переход заряженной частицы, отличной от протона и дейтона.

Аномальные подвижности ионов H_3O^+ и D_3O^+ в H_2O и D_2O соответственно и ионов ROH_2^+ в соответствующих спиртах принадлежат к первому классу. Как уже было показано, эти явления могут быть поставлены в связь с силой растворителя как основания в согласии с требованиями соотношения Бренстеда.

Отсутствие аномальной подвижности у иона NH_4^+ в аммиаке и у ионов анилиния, пиридиния и *м*-хлор-анилиния в соответствующих аминах можно объяснить аналогичным образом, а именно — малой константой собственной диссоциации, т. е. величины

$$a_{R\cdot NH_3^+}\cdot a_{R\cdot NH^-}/a_{R\cdot NH_2},$$

у рассматриваемых свободных оснований. Интересно заметить, что имеются прямые экспериментальные доказательства малой величины ионного произведения жидкого аммиака, а следовательно, и константы диссоциации его как основания [19].

К типу 2 относится перенос иона OH^- в воде, как было сказано выше, а также HSO_4^- в H_2SO_4 [20]. Последний процесс можно пред-

ставить в виде:

$$H_2SO_4 + HSO_4^- \rightarrow HSO_4^- + H_2SO_4.$$

Как и следовало ожидать, HSO_4^- обнаруживает аномальную подвижность, наибольшую из известных, так как H_2SO_4 является очень сильной кислотой.

Небольшая аномальность, наблюдаемая для ионов OR^- в соответствующих спиртах, может быть объяснена слабой кислотностью ROH. Анионы F^- в HF, NH_2^- в NH_3 и $HCOO^-$, CH_3COO^- и CH_2ClCOO^- в соответствующих кислотах имеют нормальные подвижности. Первые два подпадают под общую схему, так как константы собственной диссоциации у HF и NH_3 малы. Поведение же остальных перечисленных ионов составляет исключение. Константы диссоциации этих кислот достаточно велики, и можно было бы ожидать большой подвижности. Однако возможно, что отсутствие аномальной подвижности является следствием ассоциации молекул кислоты в комплексы вида:

$$\mathrm{CH_3C}\begin{matrix} \diagup \mathrm{O \ldots H - O} \diagdown \\ \diagdown \mathrm{O - H \ldots O} \diagup \end{matrix}\mathrm{C \cdot CH_3}$$

и поэтому скорость вращения такого комплекса очень мала, или же протоны очень сильно связаны, чтобы иметь возможность переходить к аниону.

К числу быстрых реакций, принадлежащих к классу 3, относится перенос Cl^- в $SbCl_3$ [21] и I^- в I_2 [22], хотя экспериментальные данные, в частности для последнего случая, недостаточны.

Механизм этих процессов можно представить в виде

$$SbCl_3 + SbCl_4^- \rightarrow SbCl_4^- + SbCl_3$$

и

$$I_2 + I_3^- \rightarrow I_3^- + I_2.$$

Подвижности NO_2^- в CH_3NO_2 и CNS^- в CH_3CNS нормальны. Если бы здесь наблюдалась некоторая аномальность, то, разумеется, она была бы обусловлена процессом:

$$CH_3X + X^- \rightarrow X^- + CH_3X,$$

где X обозначает NO_2 или CNS. Так как соединения CH_3NO_2 и CH_3CNS ионизированы слабо, то подобного типа реакции неизбежно должны быть медленны, и их участие в передвижении ионов NO_2^- и CNS^- ничтожно мало.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Статические (равновесные) электродные потенциалы. Разряд иона на статическом электроде, т. е. на таком электроде, где нет результирующего тока, происходит по крайней мере в две стадии и, следовательно, имеет два энергетических барьера. Первой стадией является переход сольватированного иона из массы раствора к поверхности электрода, где, вероятно, он не сольватирован. На второй стадии адсорбированный ион соединяется с электроном и тем самым разряжается.

Другие процессы, как, например, миграция образовавшегося атома к соответствующему месту в решетке (в случае металла) или образование молекул и выделение газа в виде пузырьков, здесь не рассматриваются.

Кривая потенциальной энергии для разряда положительного иона приближенно изображена на рис. 135. Потенциальная энергия в точке A соответствует энергии атома металла, в точке B — энергии адсорбированного иона и в C — энергии иона в растворе. Который из двух изображенных барьеров выше — неизвестно, но в данном случае это не имеет существенного значения.

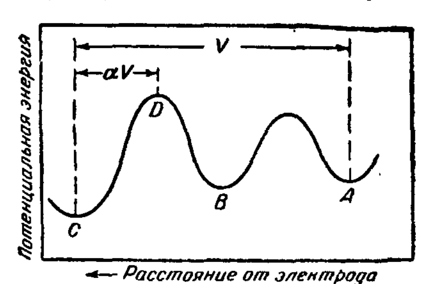


Рис. 135. Барьеры потенциальной энергии на поверхности электрода (*Кимбол*).

Обратный процесс, т. е. превращение атома металла в ион в растворе, протекает через те же две стадии, т. е. от A к B и от B к C в обратном направлении. При равновесии скорости прямой и обратной реакции будут равны. Когда это состояние будет достигнуто, в системе установится обратимый потенциал V, причем разность потенциалов будет приложена между точками A и C, расстояние между которыми равняется ширине двух энергетических барьеров. Часть этой разности потенциала будет облегчать разряд положительных ионов, а остальная часть будет препятствовать обратному превращению атомов в ионы.

При отсутствии внешнего фактора, например, электродного потенциала, удельная скорость k_1 процесса разряда, т. е. прямой реакции, может быть написана, согласно теории абсолютных скоростей реакций, в виде:

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_1^{\ddagger}/RT}, \qquad (56)$$

а удельная скорость k_2 обратной реакции — в виде:

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_2^{\ddagger}/RT}, \qquad (57)$$

где $\Delta F_1^{\ddagger}$ и $\Delta F_2^{\ddagger}$ — соответствующие свободные энергии активации. Если α — доля падения потенциала V на расстоянии между точкой C и активированным состоянием, предполагающимся в точке D (рис. 135), то потенциал αV будет облегчать прямую реакцию. Это означает, что под влиянием внешнего фактора происходит изменение свободной энергии, равное αVF на моль *, где F — число Фарадея. Следовательно, удельная скорость прямой реакции будет равна

$$k_1' = k_1 e^{\alpha VF/RT}. \tag{58}$$

Аналогично, доля $(1-\alpha)$ обратимого потенциала, т. е. та часть падения потенциала, которая приходится на расстояние между A и D, будет замедлять превращение атомов в ионы, и поэтому удельная скорость обратной реакции выразится следующим образом:

$$k_2' = k_2 e^{-(1-\alpha)VF/RT}. \tag{59}$$

Действительная скорость реакции получается умножением удельной скорости на активности реагирующего вещества **.

Если в качестве стандартного состояния для разного рода ионов выбрать, как обычно, идеальный раствор при концентрации, равной единице, а для атомов — твердое состояние чистого вещества, то скорость прямой реакции равна

$$a_+ k_1 e^{\alpha VF/RT} \tag{60}$$

и скорость обратной реакции —

$$k_2 e^{-(1-\alpha)VF/RT}, \tag{61}$$

где a_+ — активность ионов в данном растворе. Активность атомов на электроде, конечно, равна единице, в соответствии с выбранным стандартным состоянием.

Если V — равновесный обратимый потенциал, который теперь можно обозначить через V_e, то обе скорости равны, и, следовательно:

$$e^{-V_e F/RT} = a_+ \frac{k_1}{k_2} = \tag{62}$$

$$= a_+ e^{-\Delta F^0/RT}, \tag{63}$$

где величина ΔF^0, обозначающая $\Delta F_1^{\ddagger} - \Delta F_2^{\ddagger}$, представляет собой стандартную свободную энергию суммарного прямого процесса, т. е. перехода из состояния иона в растворе в состояние атома на электроде. Отсюда следует, что

$$V_e = \frac{\Delta F^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_+. \tag{64}$$

* Для ионов значности z соответствующая часть свободной энергии равна $z\alpha VF$.

** Результат следовало бы еще разделить на коэфициент активности активированного комплекса, но когда при равновесии обе скорости равны, этот коэфициент сокращается.

Величина $\Delta F^0/F$, очевидно, равна стандартному потенциалу V_0 электрода, и, следовательно,

$$V_e = V_0 - \frac{RT}{F} \ln a_+. \tag{65}$$

Это выражение представляет собой обычное уравнение для обратимого потенциала электрода, отдающего одновалентные положительные ионы*.

Динамический электродный потенциал [23]. Когда через электрод протекает ток конечной величины, скорость одной реакции превосходит скорость другой, например на катоде скорость прямого процесса разряда ионов больше, чем скорость обратного процесса ионизации.

Проходящий ток определяется разностью этих двух скоростей. Так как каждый одновалентный ион несет элементарный заряд ε, то катодный ток I_c, определяемый уравнением (60), равен

$$I_c = \varepsilon a k_1 e^{\alpha VF/RT}, \tag{66}$$

а анодный ток I_a равен

$$I_a = \varepsilon k_2 e^{-(1-\alpha)VF/RT}. \tag{67}$$

Таким образом, результирующий ток, в данном случае катодный, выразится уравнением

$$I = I_c - I_a = \varepsilon\left[a k_1 e^{\alpha VF/RT} - k_2 e^{-(1-\alpha)VF/RT}\right], \tag{68}$$

где a означает активность положительных ионов в непосредственной близости к катоду. Так как в данном случае имеется катодный ток, то концентрация положительных ионов у катода меньше, чем внутри раствора. Таким образом, потенциал V будет соответствовать активности a, которая меньше, чем активность a_0 внутри электролита.

Уменьшение числа ионов вблизи электрода восполняется частично нормальным переносом ионов током и частично диффузией. Если t_c — число переноса разряжаемых катионов, то скорость, с которой ионы переносятся диффузией, должна быть равна $(1-t_c)I$ или tI, где t — эффективное число переноса других ионов. Если D — коэфициент диффузии разряжаемых ионов (катионов), а δ — толщина так называемого „диффузного слоя“, на одной стороне которого активность ионов равна a_0, а на другой стороне — a, то скорость диффузии равна

$$\frac{D}{\delta}(a_0 - a),$$

* Знак электронного потенциала V выбран здесь по примеру книги Льюиса и Рэндаля „Термодинамика и свободная энергия“ и принят многими физико-химиками. Если принять противоположный знак, то член $e^{\alpha VF/RT}$ в уравнении (58) должен быть заменен на $e^{-\alpha VF/RT}$, и тогда уравнение (65) примет вид $V_e = V_0 + RT/F \ln a_+$.

и, следовательно, соответствующий диффузионный ток

$$I_d = \frac{\mathcal{E}D}{\delta}(a_0 - a). \qquad (69)$$

Как было указано выше, этот ток должен быть равен tI. Пользуясь значением I из уравнения (68), получим:

$$t\mathcal{E}\left[ak_1 e^{\alpha VF/RT} - k_2 e^{-(1-\alpha)VF/RT}\right] = \frac{\mathcal{E}D}{\delta}(a_0 - a), \qquad (70)$$

откуда

$$a = \frac{tk_2 e^{-(1-\alpha)VF/RT} + \frac{D}{\delta}a_0}{tk_1 e^{\alpha VF/RT} + \frac{D}{\delta}}. \qquad (71)$$

Если это значение a подставить в уравнение (68), то в результате получится:

$$I = \frac{\mathcal{E}\frac{D}{\delta}\left[a_0 k_1 e^{\alpha VF/RT} - k_2 e^{-(1-\alpha)VF/RT}\right]}{tk_1 e^{\alpha VF/RT} + \frac{D}{\delta}} = \qquad (72)$$

$$= \frac{\mathcal{E}\left(a_0 - \frac{k_2}{k_1}e^{-VF/RT}\right)}{t\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_1}e^{-\alpha VF/RT}}. \qquad (73)$$

Согласно уравнениям (62) и (63), k_1/k_2 равно $e^{-\Delta F^0 RT}$, а так как согласно уравнениям (64) и (65) ΔF^0 равно V_0F, где V_0 — стандартный потенциал электрода, то

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\Delta F^0/RT} = e^{V_0F/RT}, \qquad (74)$$

и, следовательно, уравнение (73) может быть переписано в виде:

$$I = \frac{\mathcal{E}\left[a_0 - e^{-(V-V_0)F/RT}\right]}{t\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_1}e^{-\alpha VF/RT}}. \qquad (75)$$

Это уравнение выражает зависимость электродного потенциала от силы тока, когда результирующий ток имеет направление к катоду. Это несколько сложное выражение может быть упрощено для двух предельных случаев.

Если k_1 мало и, следовательно, стадией, определяющей скорость процесса, является разряд ионов, то в знаменателе уравнения (75) можно пренебречь величиной $t\delta/D$, и тогда уравнение (75) примет вид:

$$I = \mathcal{E}\left[a_0 k_1 e^{\alpha VF/RT} - k_2 e^{-(1-\alpha)VF/RT}\right]. \qquad (76)$$

Последнее уравнение тождественно уравнению (68) с тем только отличием, что в него входит a_0 — активность ионов внутри раствора

вместо a — активности вблизи электрода. Такая замена возможна только в том случае, если сила тока очень мала или при разряде водородного иона из буферного раствора.

В другом, особенно часто встречающемся предельном случае стадией, определяющей скорость электродной реакции, является диффузия. Теперь k_1 велико, и членом $k_1^{-1}e^{-\alpha VF/RT}$ в знаменателе уравнения (75) можно пренебречь; тогда

$$I = \frac{\mathcal{E}D}{t\delta}\left[a_0 - e^{-(V-V_0)F/RT}\right]. \qquad (77)$$

Если обе константы k_1 и k_2 имеют одинаковый порядок величины, так что катодный потенциал V является обратимым потенциалом, соответствующим активности ионов в непосредственной близости к электроду, то из уравнения (75) следует, что $e^{-(V-V_0)F/RT}$ равно a. В этом случае уравнение (77) может быть записано в виде:

$$I = \frac{\mathcal{E}D}{t\delta}(a_0 - a), \qquad (78)$$

что тождественно уравнению (69).

Полученные выше результаты основаны на том предположении, что рассматриваемым электродом является катод. Если же анодный ток больше катодного, то результирующий ток определяется уравнением (68) с обратным знаком. Если следовать ходу рассуждений, приведенному выше, то для данного случая получится уравнение, аналогичное уравнению (75):

$$I = \frac{\mathcal{E}\left[e^{-(V-V_0)F/RT} - a_0\right]}{t\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_1}e^{-\alpha VF/RT}}, \qquad (79)$$

а для того случая, когда скорость анодной реакции определяется диффузией, получим

$$I = \frac{\mathcal{E}D}{t\delta}\left[e^{-(V-V_0)F/RT} - a_0\right] = \qquad (80)$$

$$= \frac{\mathcal{E}D}{t\delta}(a - a_0). \qquad (81)$$

Так как теперь электрод растворяется, то значение активности вблизи анода a больше значения активности a_0 внутри электролита, т. е. $(a - a_0)$ является положительной величиной.

Интересное видоизменение уравнения (80) получается для того случая, когда металл растворяется в кислом растворе, где ионов данного металла мало или нет совсем. При этих условиях a_0 можно считать равным нулю. Так как большая часть тока переносится ионами водорода, то t практически равно единице, и уравнение (80) принимает вид:

$$I = \frac{\mathcal{E}D}{\delta}e^{-(V-V_0)F/RT}. \qquad (82)$$

Последним выражением определяется значение анодного тока при растворении металла. Применение этого соотношения будет дано ниже.

ТЕОРИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

Введение. Когда электрод, погруженный в раствор своих собственных ионов или ионов газа, насыщающего этот электрод, находится при равновесном потенциале, скорость выделения ионов равна скорости обратного перехода ионов выделяющегося вещества в раствор. В этих условиях в конечном счете ток через электрод не течет, и результирующая скорость выделения ионов равна нулю.

Чтобы выделить с заметной скоростью вещество на электроде или, иными словами, чтобы через электрод протекал заметный ток, необходимо наложить на систему дополнительный потенциал. Величина этого избыточного потенциала определяет скорость выделения вещества, т. е. силу протекающего тока. Разность между действительным потенциалом, необходимым для того, чтобы мог течь ток определенной плотности, и обратимым потенциалом электрода в данном растворе называется перенапряжением при данной плотности тока [24].

При выборе обратимого потенциала для сравнения обычно принято брать выделяющееся вещество в стандартном состоянии, например, газ — кислород или водород — при давлении в 1 атм, если электролиз проводится при таком внешнем давлении. Данное выше определение перенапряжения удобно для практических целей. Для теоретической же трактовки вопроса предпочтительно определять перенапряжение как избыточный при данных условиях опыта потенциал по сравнению с равновесным потенциалом *в тех же условиях*.

При таком определении истинного перенапряжения исключаются явления поляризации, обусловленные изменением концентрации электролита или необходимым для образования пузырьков пересыщением раствора газом. Так как истинное перенапряжение, вероятно, связано с энергией активации наиболее медленной стадии сложного процесса выделения вещества на электроде, то его можно назвать „активированным перенапряжением" [25]. Для выделения металлов, за исключением металлов группы железа, обычно требуется малое перенапряжение. Заметным перенапряжением, достигающим иногда 1 вольта, сопровождается выделение водорода и кислорода.

Стадия, определяющая скорость реакции. При электролизе многих водных растворов суммарная реакция сводится к превращению воды в водород и кислород. При этом на катоде процесс проходит через следующие стадии:

1) перенос ионов H_3O^+ к электродному слою;
2) переход ионов или протонов на электрод;
3) разряд ионов или протонов электронами;

4) соединение атомов водорода на поверхности электрода в молекулярный водород;
5) выделение молекул водорода в виде пузырьков газа.

Наиболее медленный из этих процессов определяет перенапряжение, соответствующее данной плотности тока.

Так как перенапряжение зависит от природы металла, служащего катодом, и очень мало на электроде из платинированной платины, то скорость процесса не может определяться первой стадией. Далее, величина энергии активации для процесса переноса не менее 3,5 *ккал* (стр. 539), а это значение заметно меньше энергии активации, обусловливающей перенапряжение (табл. 87, стр. 558).

Пятая стадия хотя, вероятно, и играет некоторую роль, но, повидимому, ее значение для перенапряжения мало, поскольку, например, для выделения хлора в виде пузырьков при электролизе растворов хлоридов требуется малое перенапряжение.

Тафель [26] впервые предположил, что наиболее медленной стадией является четвертая стадия, но этот взгляд приводит к заключению, не оправдывающемуся на опыте.

Если степень заполнения поверхности электрода атомным водородом мала, то скорость реакции $2H = H_2$ определяется величиной kn^2, где k — константа, а n — число адсорбированных атомов на 1 $см^2$ поверхности электрода. Если скорость обратного процесса, т. е. диссоциации молекул водорода на атомы, очень мала по сравнению со скоростью прямой реакции, как это должно быть при заметных плотностях тока, то протекающий ток i пропорционален скорости образования молекулярного водорода, и, следовательно, можно написать: $I = kn^2$. Потенциал V атомного водородного электрода можно записать в виде*:

$$V = \frac{RT}{F} \ln n + \text{const.}, \quad (83)$$

где константа зависит от концентрации водородных ионов в растворе. Тогда потенциал V_e обратимого (равновесного) электрода должен выражаться уравнением

$$V_e = \frac{RT}{F} \ln n_e + \text{const.}, \quad (84)$$

где — n_e число атомов водорода на квадратном сантиметре поверхности при равновесном потенциале. Перенапряжение ω, равное $V - V_e$, определяется тогда равенством

$$\omega = \frac{RT}{F} \ln \frac{n}{n_e}. \quad (85)$$

* Строго говоря, вместо концентрации следует писать активность атомного водорода. Однако в данном случае, при малой степени заполнения поверхности, величину n можно принять за меру активности.

Из уравнения (85) и полученного выше равенства $I = kn^2$ мы приходим к выражению

$$I = kn_e^2 e^{2\omega F/RT} \quad (86)$$

или к более общему:

$$I = I_0 e^{2\omega F/RT} = I_0 e^{\alpha \omega F/RT}, \quad (87)$$

где I_0 — константа, а α равно 2.

Согласно уравнению (87), перенапряжение при данной плотности тока не должно зависеть от концентрации водородных ионов, и это в общем верно. Далее, строя график зависимости ω от $\ln I$, мы должны получить прямую линию с тангенсом угла наклона $RT/2F$. Однако экспериментально найдено, что хотя для многих металлов указанный график представляет собой прямую линию, но тангенс угла наклона равен $2RT/F$, т. е. α в уравнении (87) равно 0,5 вместо 2.

Чтобы выйти из этого затруднения, было предположено, что наиболее медленной стадией в процессе образования газообразного водорода на электроде является третья стадия, т. е. процесс нейтрализации водородного иона, что и является основной причиной перенапряжения. Исходя из этой точки зрения, действительно можно получить для α значение 0,5, совпадающее с экспериментальным. Однако многие исследователи в области перенапряжения не считают вполне приемлемым допущение, что присоединение электрона к иону водорода или протону является медленным процессом, для осуществления которого требуется энергия активации порядка 10 *ккал*. Возможно, что при помощи теории абсолютных скоростей реакции удастся яснее представить механизм процессов, протекающих на водородном электроде.

Перенапряжение и абсолютные скорости реакций [27]. Согласно уравнению (58), удельная скорость разряда иона k'_1 под влиянием электродного потенциала V равна

$$k'_1 = k_1 e^{\alpha VF/RT}, \quad (88)$$

где

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_1^{\ddagger}/RT}. \quad (88a)$$

Если это уравнение применить к проблеме разряда водородного иона и под V понимать полную разность потенциалов между катодом и раствором, то при постоянной плотности тока перенапряжение должно было бы зависеть от концентрации водородных ионов. Однако при условии, что концентрация водородных ионов в растворе не очень мала или что плотность тока не очень велика и посторонние ионы имеются в небольшом количестве, перенапряжение, как было доказано, не зависит от pH электролита, из которого разряжается водородный ион. Для согласования с экспериментальными данными уравнение для константы скорости в данном случае следует писать в виде:

$$k'_1 = k_1 e^{\alpha \omega F/RT}, \quad (89)$$

где ω — перенапряжение, составляющее часть полного катодного потенциала [28]. Смысл этого результата заключается в том, что по крайней мере в условиях, где перенапряжение не зависит от концентрации водородных ионов, полный потенциал электрода относится к ширине двух двойных слоев и что имеется два потенциальных барьера [29]: к наружному слою, который может быть назван „двойным слоем раствора", относится равновесный водородный потенциал, в то время как к внутреннему слою или „электродному двойному слою", тесно примыкающему к электроду, относится перенапряжение. Пока нет результирующего тока, т. е. если ток в обоих направлениях одинаков, потенциал электродного двойного слоя равен нулю, и падение потенциала между раствором и электродом равно потенциалу двойного слоя раствора, т. е. равновесному потенциалу. Когда течет ток конечной силы, тогда электрическое равновесие электродного слоя нарушается и появляется разность потенциалов, равная перенапряжению.

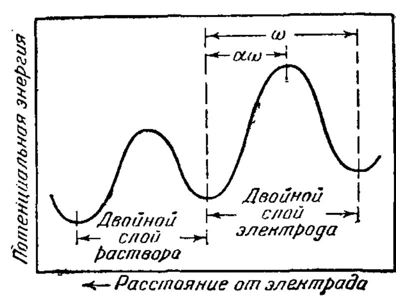


Рис. 136. Двойные слои на поверхности электрода *(Кимбол, Глесстон и Гласснер)*.

Если медленной стадией в разряде водородного иона является переход протонов через электродный двойной слой, т. е. если более высоким из этих двух барьеров потенциальной энергии является барьер, ближайший к электроду (рис. 136), то в двойном слое раствора равновесие не нарушается, и удельная скорость процесса определяется уравнением (89). Отсюда следует, что удельная скорость разряда ионов водорода, т. е. прямой реакции, будет равна

$$k'_1 = k_1 e^{\alpha \omega F/RT}, \quad (90)$$

а соответственно удельная скорость обратной реакции

$$k'_2 = k_2 e^{-(1-\alpha)\omega F/RT}, \quad (91)$$

так как доля $(1 - \alpha)$ перенапряжения препятствует образованию водородных ионов из атомов.

Не делая каких-либо допущений относительно природы тех частиц, с которыми был соединен протон до пересечения двойного слоя, и тех, с которыми он затем соединяется, обозначим соответствующие концентрации или, точнее, активности этих веществ через c_1 и c_2. За стандартное состояние примем такое, при котором степень заполнения поверхности равняется одной частице (атом, молекула или ион) на 1 *см*^{2}. Тогда скорость прямой (v_1) и скорость обратной (v_2) реакций

в этих единицах могут быть выражены следующим образом:

$$v_1 = c_1 k_1 e^{\alpha \omega F/RT} \tag{92}$$

и

$$v_2 = c_2 k_2 e^{-(1-\alpha)\omega F/RT}. \tag{93}$$

Плотность тока определяется разностью этих скоростей. Если каждая реагирующая частица несет один заряд, то плотность тока:

$$I = \varepsilon\,(v_1 - v_2) = \tag{94}$$

$$= \varepsilon\,[c_1 k_1 e^{\alpha\omega F/RT} - c_2 k_2 e^{-(1-\alpha)\omega F/RT}], \tag{95}$$

где ε — элементарный заряд (ср. стр. 528). Если ω мало, т. е. при очень малых перенапряжениях, то при разложении экспоненциальной функции в ряд можно пренебречь нелинейными членами, и тогда:

$$I = \varepsilon\left\{c_1 k_1\left(\frac{1+\alpha\omega F}{RT}\right) - c_2 k_2\left[1 - \frac{(1-\alpha)\,\omega F}{RT}\right]\right\}. \tag{96}$$

Из уравнений (92) и (93) видно, что при равновесном потенциале, когда ω равно нулю, $c_1 k_1 = c_2 k_2$. Если считать, что это равенство сохраняется и при малых значениях ω, то из уравнения (96) следует, что

$$I = \frac{\varepsilon c_1 k_1 \omega F}{RT}. \tag{97}$$

Таким образом, при малых перенапряжениях должна иметься линейная зависимость между плотностью тока и перенапряжением. Это как раз и наблюдается на опыте при выделении водорода и осаждении металлов [30].

Если перенапряжение велико, то скорость обратной реакции становится малой по сравнению со скоростью разряда ионов, и можно написать

$$I = \varepsilon\,(c_1 k_1 e^{\alpha\omega F/RT}) = I_0 e^{\alpha\omega F/RT}, \tag{98}$$

где величина I_0, смысл которой будет виден из дальнейшего, равна $\varepsilon c_1 k_1$. Последнее уравнение тождественно уравнению (87) и, как уже было показано, применимо ко многим катодным процессам, причем α равно 0,5.

Так как α представляет собой долю перенапряжения, приходящуюся на отрезок между начальным и активированным состоянием при процессе разряда, то отсюда следует, что падение потенциала между начальным и активированным состоянием должно, по крайней мере приближенно, равняться половине ширины энергетического барьера [31], т. е. энергетический барьер у поверхности электрода должен быть почти симметричным. Последнее заключение является принципиально важным для выяснения природы основной электродной реакции.

Природа реагирующих частиц [32]. Следующий вопрос, подлежащий обсуждению, состоит в выявлении природы частиц, принимающих участие в электродном процессе. Некоторые сведения об этом можно получить при вычислении значения c_1 — концентрации соответствующего вещества.

Согласно уравнению (92), сила тока, идущего в прямом направлении, т. е. соответствующего прямому процессу, равна:

$$I = \varepsilon\,(c_1 k_1 e^{\alpha\omega F/RT}). \tag{99}$$

При обратимом потенциале, когда ω равно нулю, это уравнение принимает вид:

$$I_0 = \varepsilon c_1 k_1 = \tag{100}$$

$$= \varepsilon c_1 \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_1^{\ddagger}/RT}, \tag{101}$$

где k_1 имеет то же значение, что на стр. 536. Так как $\Delta F^{\ddagger}$ можно заменить на $\Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$, то, следовательно,

$$I_0 = \varepsilon c_1 \frac{kT}{h} e^{\Delta S_1^{\ddagger}/R}\, e^{-\Delta H_1^{\ddagger}/RT} = \tag{102}$$

$$= B e^{-\Delta H_1^{\ddagger}/RT}, \tag{103}$$

где B обозначает $\varepsilon c_1 (kT/h)\, e^{\Delta S_1^{\ddagger}/R}$, $\Delta S_1^{\ddagger}$ — энтропию и $\Delta H_1^{\ddagger}$ — теплоту активации прямого электродного процесса. Значение I_0 можно определить графически, нанося экспериментальные данные для $\ln I$ или $\lg I$ при относительно высоких перенапряжениях как функцию от ω и экстраполируя их к значению $\omega = 0$. Теплоту активации $\Delta H_1^{\ddagger}$ можно вычислить из данных по температурному коэфициенту перенапряжения при постоянной плотности тока, в предположении, что c_1 и $\Delta S_1^{\ddagger}$ не зависят от температуры. Из значений I_0 и $\Delta H_1^{\ddagger}$ можно вычислить B при помощи уравнения (103). Результаты, полученные таким образом из имеющихся экспериментальных данных [33], приведены в табл. 87. Измерения с катодами из галлия и сплава Вуда сделаны при 87° С, а остальные значения I_0 относятся к 25° С.

Как видно из последнего столбца таблицы, значения $\lg B$ почти постоянны, и, следовательно, B, в которое входят c_1 и $\Delta S_1^{\ddagger}$, повидимому, не зависит от природы электрода и электролита. Исключение из этой закономерности составляют значения для платины в едком натре, которое сильно зависит от характера поверхности, и значения для ртути в том же электролите, где малое значение α (0,24) указывает на наличие усложняющих обстоятельств, например на разряд иона натрия с образованием разбавленной амальгамы.

Таблица 87

Разряд водородных ионов

Электрод	Электролит	$12+\lg I_0$	$\Delta H_1^{\ddagger}$, *ккал*	$\lg B$
Ртуть	0,2-н. H_2SO_4	0,8	18,0	2,0
Ртуть	0,2-н. $NaOH$	3,8	8,7	—1,8
Галлий	0,2-н. H_2SO_4	5,2	15,2	2,5
Сплав Вуда	0,2-н. H_2SO_4	4,0	16,4	2,0
Гладкая платина	0,2-н. H_2SO_4	6,2	11,5	2,6
„ „	0,2-н. H_2SO_4	6,8	9,5	1,7
„ „	0,2-н. $NaOH$	5,0	7,0	—1,9
„ „	0,2-н. $NaOH$	6,3	6,0	—1,3
Палладий	0,2-н. H_2SO_4	7,3	9,0	1,9
Палладий	0,2-н. $NaOH$	7,0	10,0	2,3

На основании этого следует считать, что природа частиц, концентрация которых обозначена через c_1, *одна и та же во всех водных растворах и для всех электродов*. Отсюда естественно сделать заключение, что это вещество представляет собой воду. Следовательно, можно предполагать, что стадия, определяющая скорость процесса разряда водородных ионов, связана с процессом, в котором принимает участие молекула воды.

В первом приближении можно принять, что молекула воды имеет площадь 10^{-15} *см*^{2}. Это значение, приближенно равное среднему поперечному сечению одной молекулы воды в чистой воде, соответствует атому металла с диаметром в 3 Å. Таким образом, c_1 должно составлять около 10^{15} молекул на 1 *см*^{2}. Так как kT/h при 25° С составляет около $6\cdot10^{12}$ сек.$^{-1}$, а $\varepsilon=1{,}6\cdot10^{-19}$ кулона, то получим

$$B=9{,}6\cdot10^{8}\cdot e^{\Delta S_1^{\ddagger}/R}. \qquad (104)$$

Механизм катодного процесса [34]. Для выяснения правильности сделанного выше предположения о том, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвует молекула воды, необходимо хотя бы оценить величину $\Delta S^{\ddagger}$ и сопоставить ее с экспериментальным значением B. Это можно сделать только в том случае, если что-нибудь известно о природе начального и активированного состояний. Следующий шаг, который поэтому следует сделать, это постулировать более детально механизм медленной катодной реакции.

Предположим, что так называемый „адсорбционный двойной слой“, связанный с перенапряжением, состоит из двух слоев молекул воды, причем один слой связан с раствором, а другой — с электродом. Будем считать, что медленной стадией в процессе разряда водородного иона является переход протона от молекулы воды в слое раствора к молекуле воды в электродном слое. В таком случае стадия,

определяющая скорость, представляет собой вид прототропного обмена, а такие процессы, как известно, характеризуются теплотой активации около 10—20 *ккал*, т. е. того же порядка, что и наблюдаемые при катодном выделении водорода. Даже если протон должен пройти расстояние порядка величины одного молекулярного диаметра или меньше, что можно ожидать в предполагаемом катодном процессе, теплота активации будет того же порядка. Это подтверждается устойчивостью при обычных температурах кето-энольных форм таутомерных соединений, например ацетоуксусного эфира.

Заметим, что, согласно вышеприведенному постулату, перенапряжение связано с двумя слоями молекул воды и, вероятно, активированное состояние находится посредине расстояния между ними. Таким образом удовлетворяется требование, чтобы половина величины ω приходилась на участок между начальным и активированным состоянием.

Медленный прототропный процесс, являющийся главной причиной водородного перенапряжения, можно изобразить следующим образом:

$$S\left\{\begin{matrix}H\\ |\\ O-H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ |\\ O-\\ H-\end{matrix}\right\}\overset{\ominus}{M} \rightarrow S\left\{\begin{matrix}H & & H\\ | & & |\\ O & -H\cdots & O-\\ \ominus & \oplus & H-\end{matrix}\right\}\overset{\ominus}{M} \rightarrow$$

начальное состояние активированное состояние

$$\rightarrow S\left\{\begin{matrix}H\\ |\\ O\\ \ominus\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H_2O-\\ H-\end{matrix}\right\}M. \qquad (105)$$

конечное состояние

Здесь S обозначает раствор, а буква M — поверхность электрода, знак ⊖ над M обозначает электрон, находящийся на катоде*. Очевидно, активированное состояние состоит из ионов H_3O^+ и OH^-, и, повидимому, энтропия активации $\Delta S_1^{\ddagger}$ должна быть по величине близка к энтропии перехода протона от одной молекулы воды к другой по схеме

$$H_2O+H_2O=H_3O^{+}+OH^{-},$$

т. е. энтропии процесса диссоциации воды на ионы.

Если принять ионное произведение воды $a_{H_3O^+}\cdot a_{OH^-}$ при 25° С равным 10^{-14}, а a_{H_2O} равным 55 *моль/л*, то константа равновесия должна быть равна $3{,}3\cdot10^{-18}$. Так как ΔH при ионизации воды равно 13,6 *ккал*,

* Так называемый „электрохимический механизм“, описанный Горючи и Окамото [J. Horiuti, G. Okamoto, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **28**, 231 (1936)] и Гирота и Горючи [K. Hirota, J. Horiuti, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13**, 228 (1938)], имеет много сходных черт с вышеуказанной схемой. Однако, согласно их теории, перенапряжение обязано медленной нейтрализации иона H_2^+.

то для $e^{\Delta S/R}$ получается значение $3{,}3 \cdot 10^{-8}$. Согласно предыдущему, величина $e^{\Delta S_1^{\ddagger}/R}$, необходимая для вычисления B по уравнению (104), должна иметь такое же значение. Отсюда следует, что $\lg B$ должен быть равен 1,5, что находится в удовлетворительном согласии со значением, найденным из измерений перенапряжения (табл. 87). Таким образом, предположение о том, что медленной стадией катодного процесса является переход протона от одной молекулы воды к другой, совместимо с экспериментальными данными.

При выводе уравнения (104) было предположено, что на 1 *см*² приходится 10^{15} молекул воды. Строго говоря, последнее относится только к слою, связанному с раствором, но весьма вероятно, что такова же концентрация молекул воды на поверхности электрода. Иными словами, можно предполагать, что поверхность электрода сплошь покрыта молекулами воды. Правда, последнее противоречит наблюдениям многих авторов о количестве электричества, необходимого для превращения водородного электрода в кислородный и обратно [35]. Из этих измерений следует, что первый покрыт слоем водорода, а второй — слоем кислорода. Однако надо иметь в виду, что вычисления, на которых основывается последнее заключение, а также приведенные выше, не могут претендовать на точность бо́льшую, чем до множителя, по крайней мере равного 2. Поэтому возможно, что приблизительно половина поверхности покрыта молекулами воды, а остальная часть — атомами водорода или кислорода.

Влияние материала электрода. Если подставить значение I_0 из уравнения (102) в уравнение (98), то получится выражение

$$I = \varepsilon c_1 \frac{kT}{h} e^{\Delta S_1^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H_1^{\ddagger}/RT} e^{\alpha\omega F/RT}. \qquad (106)$$

В отсутствии сильно адсорбирующихся веществ различные величины перенапряжения для разных металлов следует приписать различным значениям $\Delta H_1^{\ddagger}$ — теплоты активации процесса, определяющего скорость реакции. Чем больше $\Delta H_1^{\ddagger}$, тем больше перенапряжение.

Если металл легко адсорбирует водород, т. е. образует прочную связь М — Н, то кислородный атом молекулы воды, связанный с такой поверхностью, будет обладать бо́льшей способностью образовывать связь с водородом. Присоединение протона к атому кислорода будет протекать легче, и теплота активации прототропного перехода, обусловливающего перенапряжение, будет относительно мала. Такое заключение вытекает из рассмотрения кривых потенциальной энергии начального и конечного состояния процесса, определяющего скорость реакции (рис. 137) [36]. Если металл притягивает молекулу воды, образуя прочную связь М — Н, вследствие чего усиливается притяжение протона, то кривая I пройдет менее круто и $\Delta H_1^{\ddagger}$ будет меньше.

Далее, если электрод легко адсорбирует атомы водорода, то кривая II пойдет ниже и, как следствие этого, $\Delta H_1^{\ddagger}$ и перенапряжение будут меньше.

Таким образом, на платине, палладии, меди, никеле, железе, серебре, которые сильно адсорбируют водород, должно быть малое перенапряжение для водорода, что находится в согласии с экспериментом. Эти же металлы являются, как и следовало ожидать, хорошими катализаторами реакции $2H = H_2$, но это не должно быть принято за доказательство того, что перенапряжение обусловлено рекомбинацией атомного водорода, как одно время предполагалось.

Такие элементы, как ртуть, свинец, цинк, олово и кадмий, образуют непрочную связь М — Н, и потому на них перенапряжение велико. Они должны быть плохими катализаторами для рекомбинации атомов водорода, что действительно оправдывается для свинца.

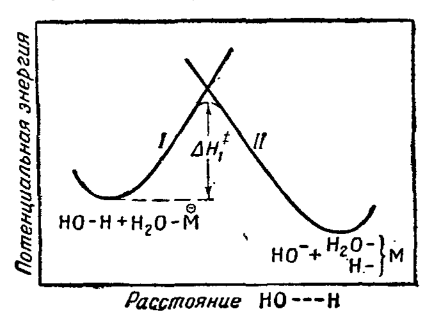


Рис. 137. Кривые потенциальной энергии для перехода протона на катод *(Эйринг, Глесстон и Лейдлер)*.

Из постоянства величины B, значения которой приведены в табл. 87, и прототропной теории перенапряжения можно сделать заключение, что концентрация молекул воды на единице кажущейся поверхности электрода приблизительно постоянна. Это, однако, может быть справедливым только при условии, что поверхность является относительно гладкой и разность между величинами действительной и кажущейся поверхностей мала.

Если поверхность электрода шероховата, то величина c_1 возрастает; вследствие этого перенапряжение при постоянной кажущейся плотности тока уменьшается. Как известно, на шероховатой поверхности перенапряжение меньше, хотя возможно, что имеют значение и другие факторы, помимо увеличения поверхности. Число активных адсорбционных центров, вероятно, возрастает быстрее, чем величина действительной поверхности. Иногда могут образоваться специфические активные центры. Последнее, вероятно, относится к электродам из платинированной платины.

Два возможных механизма электродного процесса. Модель, предложенная здесь, не исключает, конечно, того, что в определенных случаях скорость разряда может определяться другими стадиями процесса. Например, на некоторых электродах медленным процессом является соединение атомов водорода в молекулу. Когда α очень близко к 0,5, например, на электродах из ртути, галлия, серебра, никеля и т. д., мало вероятно, чтобы причиной перенапряжения была

рекомбинация атомов. Если α велико, как, например, на платине, меди и палладии, на которых при определенных условиях наблюдались значения 0,8 и выше [37], тогда, возможно, что процесс рекомбинации играет главную роль в установлении плотности тока при данном перенапряжении.

Если электрод образует очень прочную связь M—H, то теплота активации прототропного процесса может стать настолько малой, что стадией, определяющей скорость разряда, становится реакция $2H = H_2$. Согласно вычислениям Тафеля (стр. 553), α в последнем случае должно равняться 2. Вероятно, значения α, лежащие между 0,5 и 2, соответствуют тому случаю, когда скорости рекомбинации атомов и прототропного обмена имеют один и тот же порядок величины и, следовательно, оба процесса влияют на скорость выделения водорода. С ростом перенапряжения скорость соединения атомов возрастает экспоненциально, причем в показатель степени входит удвоенная величина перенапряжения; скорость прототропного процесса тоже возрастает экспоненциально, но в этом случае в показатель степени входит половина величины перенапряжения. Таким образом, первый процесс протекает быстрей по сравнению со вторым. Отсюда следует, что соединение атомов водорода только в том случае может определять скорость разряда и быть основной причиной перенапряжения, если последнее мало [38].

Следует отметить, что, согласно прототропной теории перенапряжения, α равняется 0,5 в том случае, когда энергетический барьер приблизительно симметричен и падение потенциала равномерно. Когда по каким-либо причинам симметрия нарушается, α может падать до нуля (если активированное состояние сдвинуто в сторону раствора) или возрасти до единицы (если последнее находится ближе к электроду).

Разделение водорода и дейтерия. Электролитическое разделение водорода и дейтерия обусловлено различием перенапряжения при выделении каждого из этих изотопов. Перенапряжение для дейтерия ожидается бо́льшим, что действительно подтверждается на опыте. Необходимо поэтому показать, что бо́льшее перенапряжение для дейтерия совместимо с изложенной выше теорией.

Свободная энергия ионизации окиси дейтерия, т. е. реакции

$$D_2O + D_2O = D_3O^+ + OD^-,$$

вычисленная из известного значения ионного произведения, на 1000 *кал* больше, чем соответствующая величина для обычной воды. Поэтому можно предполагать, что свободные энергии активации для перехода дейтона и протона на катод различаются на такую же величину. Пользуясь методом, описанным на стр. 557, при тех же допущениях, что и там, мы найдем, что величины $\Delta S_1^\ddagger$ для перехода протона и дейтона почти одинаковы. Отсюда следует, что теплота

активации для дейтеротропного процесса должна быть примерно на 1000 *кал* больше, чем для прототропного процесса. Принимая разницу равной 1200 *кал*, легко вычислить, что константа скорости процесса разряда водорода в 7,4 раза больше, чем соответствующая константа для дейтерия. Этот порядок величины вполне объясняет наблюдаемый коэфициент разделения изотопов.

Из имеющихся ограниченных данных следует, что $\Delta H_1^\ddagger$ для выделения водорода из 0,2-н. серной кислоты на ртутном катоде равно 18,0 *ккал*, в то время как для разряда дейтерия $\Delta H_1^\ddagger$ составляет 20,9 *ккал*. Если значение $\Delta S_1^\ddagger$ при катодном процессе одинаково как для перехода протона, так и для перехода дейтона, как это следует из приближенных вычислений, то разница в значениях $\Delta H_1^\ddagger$ получается больше ожидаемой. Пользуясь значением $\Delta H_1^\ddagger$ для дейтерия, можно найти значение $\lg B$, равное 3,24, которое выше значений, приведенных в табл. 87. Однако если теплоту активации для выделения дейтерия принять равной 19,2 *ккал*, т. е. на 1200 *кал* больше, чем для водорода, то вычисленное значение $\lg B$ почти равно 2. Таким образом, значение разности теплот активации, равное 1200 *кал*, более совместимо с предложенным в этой главе механизмом разряда водорода, чем значение 2900 *кал*. Однако этот вопрос нуждается в дальнейшем экспериментальном исследовании.

Если нулевые энергии активированных состояний в обоих случаях различаются не сильно, то разность теплот активации для дейтеротропной и прототропной реакций должна равняться разности нулевых энергий связей D—O и H—O, т. е. около 1400 *кал*. Это тоже находится в согласии с приведенными выше данными.

Интересно отметить, что коэфициенты разделения дейтеро-водородной смеси на разных металлах распадаются примерно на те же две группы, что и для перенапряжения. На металлах с низким перенапряжением, как, например, платина, никель и серебро, коэфициент разделения составляет около 6, в то время как на электродах с большим перенапряжением, например на свинце (в кислом растворе), ртути и олове, эти значения лежат около 3 [39]. Последняя цифра близка к ожидаемому значению коэфициента разделения для случая, когда на катоде устанавливается равновесие

$$HD + H_2O \rightleftarrows H_2 + HDO, \tag{107}$$

что, вероятно, имеет место на металлах с большим перенапряжением.

Как было уже указано, металлы этого типа образуют только непрочные M—H-связи; поэтому выделяющиеся при электролизе атомы водорода и дейтерия на поверхности обладают большой энергией, а потому являются реакционноспособными. Вследствие этого весьма вероятно, что реакция на поверхности

$$D + H_2O \rightleftarrows HDO + H, \tag{108}$$

которая приводит к установлению равновесия, быстро протекает на электродах с большим перенапряжением. Для достижения полного равновесия молекула HDO, которая, вероятно, связана с электродом в виде OH и D (либо OD и H), должна иметь возможность покинуть поверхность и обменяться с молекулами H_2O. Это может происходить в том случае, если связи OH (или OD) и D (или H) с поверхностью слабы по сравнению со связями O — D (или O — H). Эти условия удовлетворяются как раз для электродов с большим перенапряжением, у которых прочность связи M — H мала. На катодах с малым перенапряжением активность водорода мала, и потому тенденция к установлению равновесия (107) будет выражена слабо.

Повышение температуры не только увеличивает удельную скорость реакции (108), но также ускоряет рекомбинацию атомов водорода на поверхности и тем самым уменьшает ее концентрацию. Если теплоты активации обоих процессов таковы, что с повышением температуры первая реакция ускоряется в бóльшей степени, чем вторая, состояние равновесия наступает быстрее, и коэфициент разделения уменьшается. Последнее наблюдается на платиновых, никелевых и серебряных катодах.

С другой стороны, если повышение температуры способствует процессу рекомбинации атомов и поэтому заметно уменьшается концентрация атомного дейтерия на поверхности, то состояние равновесия достигается с меньшей легкостью, и коэфициент разделения может возрасти. Такой результат был получен с оловянным катодом [40].

На катоде из платинированной платины коэфициент разделения составляет около 3, несмотря на то, что перенапряжение мало. На этом электроде, однако, отклонение от равновесия никогда не бывает очень заметным, так как на платинированной поверхности вода реагирует сравнительно быстро даже с молекулярным дейтерием или HD. Коэфициент разделения, таким образом, повидимому, никогда сильно не отличается от теоретического значения, полученного в предположении, что равновесие уже достигнуто.

Хотя коэфициент разделения водорода и дейтерия в общем не зависит от концентрации водородных ионов в электролите, все же на свинцовом электроде в щелочной среде его значение равно 6, а в кислой среде равно 3. Существенно, что перенапряжение на свинце определенно меньше в среде с высоким pH, чем в кислом растворе, и катодное восстановление в общем более эффективно в кислой среде. Однако избыток гидроксильных ионов производит и другие изменения в условиях на поверхности электрода.

Кислородное перенапряжение [41]. Вследствие взаимодействия выделяющегося кислорода с материалом электрода изучение анодных явлений встречает много трудностей. Однако, несмотря на это, было показано, что имеется большое сходство между процессами, протекающими на аноде и на катоде. Кинетика выделения кислорода имеет

много общего с кинетикой выделения водорода. В кислых и слабощелочных растворах изменение перенапряжения кислорода на платиновом электроде в зависимости от плотности тока описывается уравнением (98) с α, равным приблизительно 0,5, так же как при разряде водородного иона [42]. Это объясняется предположением, что стадией, определяющей скорость выделения кислорода, является прототропный переход, подобный тому, который принят для объяснения процесса выделения водорода, но идущий в обратном направлении. Протон от молекулы воды, связанной с поверхностью, передается молекуле воды в слое, связанном с электролитом, согласно следующей схеме:

$$\mathrm{S}\left\{\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ |\\ \mathrm{H-O}\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}-\\ \mathrm{HO}-\end{array}\right\}\overset{\oplus}{\mathrm{M}} \longrightarrow \mathrm{S}\left\{\begin{array}{l}\quad\mathrm{H}\\ \quad|\\ \mathrm{H-O}\cdots\mathrm{H}\cdots\ominus\\ \qquad\quad\oplus\\ \qquad\mathrm{HO}-\end{array}\right\}\overset{\oplus}{\mathrm{M}} \longrightarrow$$

начальное состояние — активированное состояние

$$\longrightarrow \mathrm{S}\left\{\mathrm{H_3O^+} + \atop \mathrm{HO}-\right\}\mathrm{M}. \qquad (109)$$

конечное состояние

Здесь знак $\oplus$ над M означает недостаток электронов. Гидроксильные радикалы, образованные на поверхности, попарно реагируют с образованием молекулярного кислорода, причем промежуточная стадия или промежуточные стадии протекают относительно быстро.

Таким образом, связь между перенапряжением водорода и кислорода становится ясной, а также становится понятным тот факт, что α в уравнении (98) в обоих случаях равняется приблизительно 0,5. Если предложенный механизм медленного процесса выделения кислорода верен, то значение $\lg B$ не должно сильно отличаться от значения, приведенного в табл. 87. Единственные экспериментальные данные, на основании которых можно сделать вычисления, были получены на платиновом аноде в разбавленном растворе серной кислоты: $12 + \lg I_0 = 1{,}57$, $\Delta H_1^{\ddagger} = 18{,}7$ *ккал* при 14° C, откуда следует, что $\lg B = 3{,}83$. Это значение несколько больше, чем соответствующее значение при выделении водорода. В силу не поддающегося учету влияния материала анода такое совпадение нужно считать хорошим.

Если бы не было образования поверхностных окислов, можно было бы ожидать, что металлы, образующие прочные связи M — H, должны иметь большое перенапряжение, так как притяжение будет препятствовать выходу протона с поверхности. И действительно, гладкие платина, палладий, золото, у которых перенапряжение водорода наименьшее, обладают большим кислородным перенапряжением. Однако этот параллелизм не всегда наблюдается. Например, никель и кобальт имеют низкое перенапряжение и на аноде и на катоде. Несомненно, окисление поверхности усложняет общую картину.

Перенапряжение и растворение металлов [43]. Если металл растворяется в кислом растворе, в котором практически отсутствуют катионы данного металла, то величина анодного тока определяется уравнением (82) для одновалентных ионов при том условии, что стадией, определяющей скорость процесса, является диффузия. В общем случае для ионов значности z плотность анодного тока выражается формулой:

$$I_a = \frac{z\mathcal{E}D}{\delta} e^{-z(V-V_0)F/RT}, \qquad (110)$$

где V — потенциал растворяющегося металла в данном растворе, а V_0 — стандартный потенциал металла.

Так как данный электрод не включен в цепь, то в действительности ток отсутствует, и поэтому анодный ток I_a должен точно уравновешиваться катодным током I_c, получающимся от разряда водородных ионов. Если пренебречь током, обусловленным переходом газообразного водорода в раствор в виде ионов (ср. стр. 558), то I_c определится уравнением (98), которое может быть записано в виде:

$$I_c = \mathcal{E} k_1 a_{H_2O} e^{\alpha\omega F/RT}, \qquad (111)$$

где вместо c_1 поставлено a_{H_2O}, потому что, согласно изложенной выше теории водородного перенапряжения, c_1 представляет собой концентрацию (или активность) воды на поверхности электрода. Поскольку величина ω равна $V - V_e$, где V — действительный потенциал, а V_e — обратимый (равновесный) потенциал водородного электрода в данном растворе, то если считать нормальный потенциал водорода равным нулю, V_e равно $-(RT/F)\ln a_{H_3O^+}$. Тогда из уравнения (111) вытекает

$$I_c = \mathcal{E}\, k_1 a_{H_2O} a^{\alpha}_{H_3O^+} e^{\alpha VF/RT}. \qquad (112)$$

Когда процесс растворения металла достигает стационарного состояния, значения I_c и I_a, определяемые уравнениями (110) и (112), должны быть равны, и потенциал в обоих случаях должен быть один и тот же. Следовательно:

$$\frac{zD}{\delta} e^{-z(V-V_0)F/RT} = k_1 a_{H_2O}\, a^{\alpha}_{H_3O} + e^{\alpha VF/RT}. \qquad (113)$$

Решая последнее уравнение относительно V, мы найдем

$$V = \frac{zV_0}{z+\alpha} - \frac{RT}{(z+\alpha)F} \cdot (Q + \ln a_{H_2O} + \alpha \ln a_{H_3O^+}), \qquad (114)$$

где Q — константа для данного металла, равная $\delta k_1/zD$. Так как a_{H_2O} можно считать постоянной, то

$$V = C - \frac{\alpha RT}{(z+\alpha)\cdot F} \ln a_{H_3O^+}, \qquad (115)$$

где C — константа. Построив график зависимости электродного потенциала V от pH среды, т. е. от $\ln a_{H_3O^+}$, мы должны получить прямую линию с угловым коэфициентом $\alpha RT/(z+\alpha)F$.

Как уже было сказано, значение α обычно равно 0,5. Следовательно, для двухвалентного металла, т. е. при $z=2$, угловой коэфициент при обычных температурах должен равняться около 0,112, что и было подтверждено на опыте с растворением кадмия в кислых растворах. Для сравнительно слабо кислых растворов членом $\alpha \ln a_{H_3O^+}$ в уравнении (114) можно пренебречь по сравнению с $Q + \ln a_{H_2O}$, и тогда получается, что потенциал растворяющегося электрода при этих условиях не должен зависеть от pH раствора. Этот вывод оправдывается на опыте для кадмия при сравнительно высоких значениях pH.

ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ [44]

Влияние интенсивности света. Если освещать электрод, способный к фотогальваническому эффекту, то освобожденные под действием света электроны будут разряжать положительные ионы в количестве, пропорциональном интенсивности света. Соответственно этому появится добавочный анодный ток, равный $\mathcal{E} k_3 J$, где J — интенсивность света; этот ток должен быть учтен в уравнении (68). Согласно изложенному на стр. 549 и следующих, можно получить соответствующую форму уравнения (77) для того случая, когда скорость процесса определяется диффузией

$$I = k_4 - k_5 e^{-(V-V_0)F/RT} - k_6 J, \qquad (116)$$

где k_4, k_5 и k_6 — константы для данного электрода и электролита.

Если в действительности ток отсутствует и I равняется нулю, то

$$k_6 J = k_4 - k_5 e^{-(V-V_0)F/RT}. \qquad (117)$$

Несмотря на это, потенциал электрода V должен отличаться от равновесного потенциала системы V_e, причем разность $V_e - V$ будет равна величине фотогальванического потенциала φ. Так как, с другой стороны, $e^{-(V_e-V_0)F/RT}$ является константой, определяемой концентрацией раствора, то из уравнения (117) следует:

$$k_6 J = k_4 - k_7 e^{\varphi F/RT}, \qquad (118)$$

откуда

$$\varphi = A + B \ln J, \qquad (119)$$

где A и B — константы.

Таким образом, фотогальванический потенциал должен являться логарифмической функцией от интенсивности света. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными для электродов, покрытых окислами или сульфидами золота и меди.

Когда фотогальванический эффект мал, например при малых интенсивностях света или для чистых металлов, величину $e^{\varphi F/RT}$ можно за-

менить величиной $1 + \varphi F/RT$, и тогда получим

$$\varphi = A' + B'J. \quad (120)$$

Иными словами, теперь фотогальванический потенциал является линейной функцией интенсивности света, что также находится в согласии с наблюдениями.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ X

1. A. E. Stearn, H. Eyring, J. Phys. Chem. **44**, 955 (1940).
2. См., например, S. Glasstone, „The Electrochemistry of Solutions", 2-е изд., D. Van Nostrand Co., стр. 74, 1937.
3. W. Nernst, Z. physik. Chem. **2**, 613 (1888); см. также M. Planck, Ann. Physik, **39**, 161, 561 (1890); R. Haskell, Phys. Rev. **27**, 145 (1908).
4. L. Onsager и R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., **36**, 2687 (1932).
5. A. R. Gordon и др., J. Chem. Phys. **5**, 522 (1937); **7**, 89, 963 (1939); см. также R. van Rysselberghe, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2326 (1938).
6. P. Walden, Z. physik. Chem. **55**, 207, 246 (1906); „Salts, Acids and Bases", Mc Graw-Hill Book Co., стр. 283, 1929.
7. H. Ulich, „Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalische Chemie" **18**, [10] (1926); Trans. Far. Soc. **23**, 388 (1927).
8. См., например, H. Danneel, Z. Electrochem. **11**, 249 (1905), A. Hantzsch, K. S. Caldwell, Z. physik. Chem. **58**, 575 (1907).
9. E. Hückel, Z. Elektrochem. **34**, 546 (1928); J. D. Bernal и R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933); C. Wannier, Ann. Physik, **24**, 545, 569 (1935).
10. A. E. Stearn, H. Eyring, J. Chem. Phys. **5**, 113 (1937).
11. Bernal и Fowler, см. ссылку 9.
12. Hückel, см. ссылку 9.
13. Stearn и Eyring, см. ссылку 10.
14. Hückel, см. ссылку 9.
15. H. Goldschmidt, Z. physik. Chem. **89**, 129 (1914).
16. E. G. Baughan, неопубликованная работа.
17. E. C. Baughan, см. ссылку 16.
18. E. C. Baughan, см. ссылку 16.
19. Ср. K. Fredenhagen, Z. anorg. Chem. **186**, 1 (1930).
20. L. P. Hammett, F. A. Lowenheim, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2620 (1934).
21. Z. Klemensiewicz, Z. physik. Chem. **113**, 28 (1925); Z. Klemensiewicz, Z. Balówna, Roczniki Chem. **10**, 481 (1930); **11**, 683 (1931).
22. G. N. Lewis, R. Wheeler, Z. Physik.Chem. **56**, 179 (1906); W. A. Plotnikow, J. A. Fialkow, W. R. Tschalij, ibid. **A, 172**, 304 (1935).
23. G. E. Kimball, J. Chem. Phys. **8**, 199 (1940).
24. Glasstone, см. ссылка 2, гл. XVII; Ann. Rep. Chem. Soc. **34**, 107 (1937); H. P. Bowden, N. J. Agar, ibid. **35**, 90 (1938); K. Wirtz, Z. Elektrochem. **44**, 303 (1938).
25. Bowden, Agar, см. ссылку 24; Proc. Roy. Soc. **169, A**, 206 (1938).

26. J. Tafel, Z. physik. Chem. **54**, 641 (1905).
27. H. Eyring, S. Glasstone, K. J. Laidler, J. Chem. Phys. **7**, 1053 (1939). Другой вариант приложения теории абсолютных скоростей реакций был сделан G. Okamoto, J. Horiuti, K. Hirota, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo. **29**, 223 (1936).
28. А. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS **12**, 481 (1940).
29. G. E. Kimball, S. Glasstone, A. Glassner, J. Chem. Phys. **9**, 91 (1941).
30. J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc. **28**, 379 (1932); J. A. V. Butler, S. Armstrong, J. Chem. Soc. 743 (1934); M. Volmer, T. Erdey-Grúz, Z. physik. Chem. **A, 159**, 165 (1931); M. Volmer, H. Wick, ibid. **172**, 429 (1935).
31. T. Erdey-Grúz, H. Wick, ibid. **162**, 53 (1932).
32. Eyring, Glasstone, Laidler, см. ссылку 27.
33. Bowden, Agar, см. ссылку 24.
34. Eyring, Glasstone, Laidler, см. ссылку 27.
35. F. P. Bowden. Proc. Roy. Soc. **125, A**, 446 (1929); A. V. Butler, G. Armstrong, ibid. **137, A**, 604 (1932); G. Armstrong, F. R. Himsworth, J. A. V. Butler, ibid. **143, A**, 89 (1933); А. Фрумкин. А. Шлыгин, Acta Physicochim. URSS **5**, 89 (1936); Б. Эршлер, ibid **7**, 327 (1937).
36. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta Physicochim. URSS **2**, 205 (1935) J. Horiuti, G. Okamoto, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **28**, 231 (1936); J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. **157, A**, 423 (1936) Z. Elektrochem. **44**, 55 (1938).
37. C. A. Knorr, E. Schwartz, ibid. **40**, 38 (1934); Z. physik. Chem. **176** 161 (1936); M. Volmer и H. Wick, ibid. **172**, 429 (1935); K. Wirtz, ibid. **B, 36**, 435 (1937).
38. L. P. Hammett, Trans. Faraday Soc. **29**, 770 (1933).
39. B. Topley, H. Eyring, J. Chem. Phys. **2**, 217 (1934); Horiuti, Okamoto, см. ссылку 36; H. F. Walton, J. H. Wolfenden, Trans. Faraday Soc. **34**, 436 (1938).
40. Walton, Wolfenden, см. ссылку 39.
41. Eyring, Glasstone, Laidler, см. ссылку 27.
42. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc. **126, A**, 107 (1929); F. P. Bowden, H. W. Keenan, см. Bowden и Agar, ссылка 24.
43. G. E. Kimball, A. Glassner — неопубликованная работа.
44. E. Adler, J. Chem. Phys. **8**, 500 (1940).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Б

В

Г

Д

З

И

Р

С

Т

У

Ф

Х

Ц

Ч

Ш

Щ

Э

Я

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

Редактор *В. В. Михайлов*
Техн. редактор *А. Н. Никифорова*
Корректор *Р. Л. Шейхет*

*

Сдано в производство 21/I 1948 г.
Подписано к печати 6/XI 1948 г.
А-10862. Печ. л. $36\frac{1}{2}$. уч. изд. л. 40,3
Формат $60-92\frac{1}{16}$. Изд. № 3/22
Цена 39 руб. Зак. 7947

*

Первая образцовая типография имени
А. А. Жданова треста «Полиграфкнига»
ОГИЗа при Совете Министров СССР
Москва, Валовая, 28.

derevyaha

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
8	16 снизу	стр. 242	стр. 240
10	13 сверху	в этих местах	в отдельных местах
52	8 снизу	Так как регулярные функции	Регулярные функции
52	7 „	то интегралы	и интегралы
53	уравн. (72)	$-\int \psi \mathbf{H} \psi \, d\tau$	$-\int \psi \mathbf{H} \bar{\varphi} \, d\tau$
72	уравн. (157)	$\psi = \sum_i a_i \varphi_1$	$\psi = \sum_i a_i \varphi_i$
124	15 сверху	r_1^2, r_{12}^2, r_2^2	$\dot{r}_1^2, \dot{r}_1 \dot{r}_2, \dot{r}_2^2$
164	1 „	$e^{1/2} d\varepsilon$	$\varepsilon^{-1/2} d\varepsilon$
164	уравн. (38)	$e^{-\varepsilon/\gamma} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$	$e^{-\varepsilon/\gamma} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon$
169	уравн. (64а)	$\prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i (g_i - 1)!}$	$\prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$
263	9 снизу	−30,1 *ккал*/град.	−30,1 *кал*/град.
264	Табл. 23	*ккал*/градус	*кал*/градус
288	Табл. 30 2 снизу	$(CH_3)_2O$	$(CH_2)_2O$
327	5 сверху	Мометы инерции I_i равны $6{,}67 \cdot 10^{39}$, а I равен	Момент инерции I_i равняется $6{,}67 \cdot 10^{-39}$, а $I_{\neq}$ равняется
345	5 „	b_g	b_a
367	уравн. (77)	$e^{\varepsilon_0/kT}$	$e^{-\varepsilon_0/kT}$
383	Табл. 45	*ккал*/градус	*кал*/градус
423	уравн. (103)	$e^{b\neq}$	e^{bm}
463	3 снизу	$\lambda_2 \lambda_3$	λ_2, λ_3
491	11 „	42 *кал*/градус.	−42 *кал*/градус.
540	Табл. 84 2 столбец	14,2	142
543	8 снизу	4 *см*³	−4 *см*³
544	7 сверху	21 *см*³/моль.	−21 *см*³/моль.
544	8 „	$\Delta V^{\neq}$	$-\Delta V^{\neq}$
567	6 „	0,112	0,012

Заказ 7947